CHAPITRE 4

ELECTRONS LIBRES (métaux simples)

RÉSUMÉ DE COURS

1. Hypothèse

On admet que des électrons sont susceptibles de se propager librement dans certains solides sans « voir » les ions du réseau. Bien que schématique, ce modèle s'applique de façon satisfaisante aux électrons de valence de quelques métaux (en particulier les alcalins) et il permet d'expliquer certaines de leurs propriétés physiques.

2. Relation de dispersion, quantification du vecteur d'onde

Les électrons étant libres : $\lambda = h / mv = h / p$ ou $\hbar\vec{k} = m\vec{v}$. Leur énergie est uniquement cinétique, $E = \frac{1}{2} mv^2 = \hbar^2 k^2 / 2m$, ce qui représente la relation de dispersion.

a) Cas unidimensionnel

Avec V = 0, l'équation de Schrödinger se réduit à $\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE\psi}{\hbar^2} = 0$.

En posant $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, les solutions sont :

• Des ondes progressives $\psi = Ae^{ikx}$ et les conditions aux limites périodiques $\psi(x) = \psi(x + L)$ imposent $k = 2\pi n/L$ avec n entier $\gtrless 0$.

• Des ondes stationnaires $\psi = C \sin kx$ et les conditions aux limites fixes $\psi(0) = \psi(L) = 0$ imposent $k = \pi n/L$ avec n entier > 0.

b) Cas tridimensionnel

On généralise les résultats ci-dessus : $(-\hbar^2/2m)\Delta\psi = E\psi$.

• Solutions en forme d'ondes planes progressives $\psi = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp i(k_x x + k_y y + k_z z)$ avec (C.L.P.) $k_x = 2\pi n_x/L_x$, $k_y = 2\pi n_y/L_y$, $k_z = 2\pi n_z/L_z$ et n_x, n_y, n_z entiers $\gtrless 0$, voire nuls pour 1 ou 2 d'entre eux.

• Solutions en forme d'ondes stationnaires $\psi = \left(\frac{8}{V}\right)^{1/2} \sin k_x x . \sin k_y y . \sin k_z z$ avec (C.L.F) $k_x = \pi n_x/L_x$, $k_y = \pi n_y/L_y$, $k_z = \pi n_z/L_z$ et $n_x, n_y, n_z > 0$.

Pour les objets indéfinis ayant un grand nombre d'états à peupler le choix, C.L.F. ou C.L.P., est indifférent car il conduit à la même évaluation des densités d'états, g (k) et g (E). Il n'en est pas de même pour les premiers états possibles des systèmes bornés suivant une ou plusieurs directions : surface séparant le métal du vide (Pb. n°1) lame à faces parallèles dont l'épaisseur est de quelques distances inter-atomiques (Ex. n°7) ou agrégats d'atomes (Ex. n°5 et 6).

Les valeurs discrètes de n_x, n_y, n_z correspondent aux nombres quantiques que peut prendre un électron libre (à l'exclusion du spin) comme n, l, m représentent les nombres quantiques que peut prendre un électron soumis au potentiel central d'un ion en physique atomique.

3. Distribution et densité d'états à 0°K. Energie et surface de Fermi (3d)

Comme pour l'atome, l'équation de Schrödinger n'a permis de déterminer que l'ensemble des états possibles pour les électrons; les états effectivement occupés seront obtenus en peuplant chaque cellule $(2\pi/L_x) \cdot (2\pi/L_y) \cdot (2\pi/L_z)$ de l'espace des k avec 2 électrons de spins antiparallèles (↓↑) (les états électroniques diffèrent ainsi par au moins un des nombres quantiques n_x, n_y, n_z, ou s : principe d'exclusion de Pauli) et en commençant par les cellules relatives aux niveaux d'énergie les plus bas. Quand on a épuisé les N électrons libres contenus dans le volume $L_xL_yL_z$, on obtient, dans l'espace des k, une sphère qui délimite la région des états occupés de ceux qui sont vides (à 0°K). Le rayon k_F de cette sphère de Fermi est tel que : $\frac{4\pi}{3}k_F^3 / \frac{(2\pi)^3}{L_xL_yL_z} = \frac{N}{2}$ soit $k_F = (3n\pi^2)^{1/3}$ avec n = N / V ; comme on a affaire à des électrons libres, l'énergie est uniquement cinétique et le vecteur vitesse $\vec{v}$ est proportionnel au vecteur $\vec{k}$ $(m\vec{v} = \hbar\vec{k})$: la sphère de Fermi permet donc de visualiser les vecteurs vitesses des électrons libres dans le métal et l'énergie cinétique maximale est donnée par $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot (3n\pi^2)^{2/3}$.

Pour les métaux alcalins, les ordres de grandeur sont les suivants : $n \approx 5 \cdot 10^{22} e \cdot cm^{-3}$, $k_F = 1{,}2 \cdot 10^8 cm^{-1}$, $v_F \approx 1{,}3 \cdot 10^8$ cm/sec, $E_F = 5$ eV.

• Densité d'états : dans l'espace des k, la densité des cellules g (k) comprises entre k et k + dk est la même que celle évaluée antérieurement pour les vibrations du réseau; par contre, la densité d'états g (E) doit tenir compte de la relation de dispersion particulière aux électrons libres et du fait que l'on peut placer 2 électrons (↓↑) par cellule : on obtient g (E).dE = 2g (k).dk d'où (à 3d) : $g(E) = (V/2\pi^2) \cdot (2m/\hbar^2)^{3/2} E^{1/2}$.

L'énergie de Fermi à 0°K peut être aussi déduite de $\int_0^{E_F} g(E)\, dE = N$.

4. Influence de la température sur la distribution électronique. Chaleur spécifique électronique

Les électrons obéissent à la statistique de Fermi Dirac; la probabilité d'occupation d'un état électronique est donné par : $f(E) = [e^{(E-E_F)/k_BT} + 1]^{-1}$. La distribution obtenue pour $T \neq 0$ ne diffère

de celle évaluée à 0°K (soit f (E) = 1 pour $E < E_F$, f (E) = 0 pour $E > E_F$) que pour les énergies très proches de l'énergie de Fermi (quelques k_BT).

Par définition $E_F(T)$ se déduit de $\int_0^\infty f(E).g(E).dE = N$ et l'énergie totale du gaz d'électrons U_e obéit à $U_e = \int_0^\infty f(E).g(E).E.dE$ d'où (à 3d) :

$U_e = \frac{3}{5}NE_F(0) + (\pi^2/4)\ k_B^2T^2/E_F(0)$ (voir Ex. 8 et 9).

La chaleur spécifique électronique, $C_e = (\partial U/\partial T)$ s'en déduit aisément :

$$C_v\ (\text{électronique}) = [\pi^2/2E_F(0)] \cdot N \cdot k_B^2 T$$

avec N : nb. d'électrons libres dans le volume V.

Contrairement à l'énergie de vibration des atomes, l'énergie cinétique des électrons dans un métal, très importante à 0°K, varie relativement peu avec la température (cf. Ex. 14 ter). La chaleur spécifique électronique est toujours linéaire en T (à 1, 2 et 3d) mais le coefficient de proportionnalité dépend de la dimensionnalité considérée (cf. Ex. 14 - tableau).

5. Conductivité électrique

- $\vec{j} = -ne\vec{v}_e$; $\vec{v}_e = -(e\tau/m)\vec{E}$ d'où $\sigma = ne^2\tau/m$ avec $n = N/V$.
- Le temps de vol « τ » des électrons est inversement proportionnel à la probabilité de choc de ces électrons avec les phonons, les impuretés ou irrégularités du réseau cristallin :

$1/\tau = P_p + P_i + P_d$ d'où la règle de Matthiessen : $\rho = 1/\sigma = \rho_p + \rho_i + \rho_D$; la résistivité électrique des métaux croît avec la température (phonons), avec la concentration en impuretés et la déformation du réseau — l'influence des deux premiers paramètres est strictement opposée à celle qui est observée dans les semi-conducteurs (cf. Ex. IV. 16 à 18 et Pb.V. 4)

On notera que l'action du champ électrique a pour effet d'ajouter à la vitesse naturelle très grande mais isotrope des électrons ($\vec{v}_F$) une vitesse d'entraînement au module beaucoup plus petit mais unidirectionnelle $\vec{v}_e$, le libre parcours moyen Λ entre 2 chocs est donc $\Lambda \approx v_F\tau$.

Dans le cas des films minces le libre parcours moyen peut aussi être limité par l'épaisseur du film, t, ce qui conduit à un accroissement de résistivité pour les films tels que $t < \Lambda$ (Ex. 20).

En outre, la présence d'un champ magnétique conduit à une conductivité en régime continu caractérisée par un tenseur (Pb. 2), expliquant l'effet Hall et la magnéto-résistance. Même si l'effet Hall est plus marqué dans les semi-conducteurs que dans les métaux, on peut formellement le traiter en considérant un gaz d'électrons libres et mettre en évidence des effets quantiques (Ex. 26).

En régime sinusoïdal, quand l'épaisseur de peau est plus faible que le libre parcours moyen des électrons un effet de peau anormal se produit (Ex. 21).

6. Loi de Widemann-Franz

La conductivité thermique K d'un gaz de particules obéit à K = (1/3) C.v.Λ. On en déduit, pour les électrons d'un métal, $K = (\pi^2/3)\ (nk_B^2T/m)\,\tau$ avec $C = C_v$ (électronique) et $v = v_F$ d'où $K/\sigma = (\pi^2/3)\ (k_B^2/e^2)\,T = LT$ (cf. Ex. 12).

7. Autres succès du modèle des électrons libres

Le modèle des électrons libres permet d'expliquer le paramagnétisme des métaux simples (Ex. 22) et le pouvoir réflecteur des alcalins dans l'ultra-violet (Ex. 29) ou dans l'infra-rouge (Ex. 31).

Bien que les phénomènes suivants ne soient pas spécifiques aux métaux on peut les traiter simplement avec des éléments de la théorie des électrons libres. Il s'agit de l'émission thermoélectronique (Ex 27, 28, 28bis), de l'effet tunnel et de la microscopie du même nom (Pb 3), de l'émission des photoélectrons X, émission Auger et des structures fines d'absorption X (Pb 4). Il s'agit aussi de l'indice de réfraction des rayons X (Ex. 30). Les supraconducteurs forment une classe de matériaux bien particulière. Leur insertion dans ce chapitre (Pb n°7 à 9) relève plus de la commodité que de la raison même si leurs propriétés magnétiques spécifiques peuvent être abordées à l'aide d'un modèle de conducteur parfait (Pb 7), alors que leur chaleur spécifique et leur structure de bande relèvent du chapitre V (Ex V. 2bis et V. 23).

Formules utiles pour l'emploi de la fonction de Fermi-Dirac, f (E).

F (1) : $$\int_0^{\infty} f(E)\,\varphi(E)\,dE = \int_0^{E_F} \varphi(E)\,dE + \frac{(\pi k_B T)^2}{6}\varphi'(E)_{E_F} + \varepsilon T^4 \ .$$

F (2) : $$\int_0^{\infty} \frac{E^p dE}{e^{\gamma\left(\frac{E}{\chi}-1\right)}+1} = \chi^{p+1}\left(\frac{1}{p+1} + \frac{\pi^2}{6}\frac{p}{\gamma^2}\right) \qquad \text{quand } \gamma \gg 1 \ .$$

EXERCICES

• Exercice 1 : Electrons libres dans un système unidimensionnel. Passage de l'atome à la molécule et au cristal

On considèle un segment de longueur L le long duquel les électrons sont susceptibles de se mouvoir librement (V = 0). A l'extérieur de ce segment leur énergie potentielle V est infinie ($V = \infty$ pour $x \geq L$ et $x \leq 0$).

1°) Quelle est la forme générale des solutions de l'équation de Schrödinger? Préciser ces solutions dans le cas de conditions aux limites fixes. Représenter l'allure des 3 premières fonctions d'onde.

2°) En déduire la quantification des niveaux d'énergie (cinétique) autorisés. Quelle est l'expression littérale des 3 premiers niveaux d'énergie distincts soit E_1, E_2 et E_3.

3°) Application au cas de l'atome : L = 3Å.

Valeurs numériques (en eV) prises par E_1, E_2 et E_3? L'atome a 2 électrons (supposés libres ?), quelle énergie minimale doit-on communiquer à l'un de ces électrons pour le faire passer de l'état fondamental au premier niveau excité.

4°) Application au cas d'une molécule : L = 15Å.

Même question qu'en 3°) concernant E_1, E_2, E_3.

La formule de la molécule pourrait être H_2C =- CH — CH =- CH_2 dans laquelle le symbole - - représente l'existence d'un électron π susceptible de se propager librement le long de la molécule. Quelle énergie minimale faut-il communiquer à un de ces électrons pour le faire passer de l'état fondamental à l'état excité.

5°) Application au cas d'un métal : L = 3mm.

Même question qu'en 3°) concernant E_1, E_2, E_3.

La rangée est constituée d'atomes identiques et divalents (2 e^- libres/atome) équidistants de a = 3Å.

Combien de niveaux d'énergie sont occupés dans l'état fondamental. Quelle est l'énergie E_F du dernier niveau occupé ?

Représenter la courbe de dispersion des électrons libres dans le cas des conditions aux limites fixes. Evaluer numériquement k_F et E_F ainsi que l'énergie minimale δE permettant de faire passer un électron du dernier état fondamental au premier état excité.

Remarque concernant le passage de l'atome au cristal.

$$(h, m, e) \ , \quad \frac{\hbar^2}{2m} = 3{,}8 \ \text{eV.Å}^2 \ .$$

Solution :

1°) L'équation de Schrödinger : $-(\hbar^2/2m)\,\Delta\psi + V\psi = E\psi$, se réduit ici à $-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$

soit $\dfrac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0$ avec $k^2 = \dfrac{2mE}{\hbar^2}$ (1).

Les solutions sont de la forme $\psi = A \sin kx + B \cos kx$. Les conditions aux limites fixes imposent $\psi\ (x = 0) = \psi\ (x = L) = 0$, d'où $\psi = A \sin kx$ avec $k = n\pi/L$ (n entier > 0) (2).

L'allure des 3 premières fonctions d'onde (n=1, 2, 3) est représentée sur la Fig. 1.

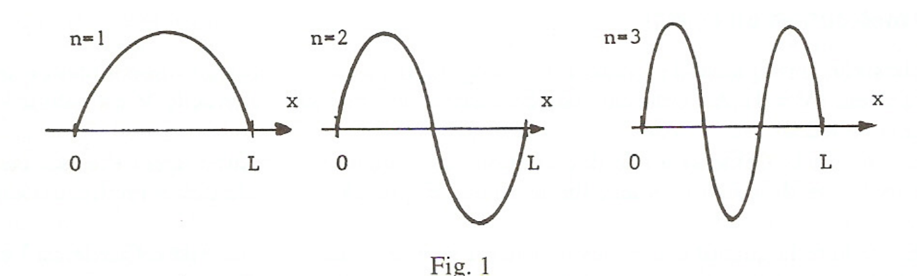


Fig. 1

2°) En tenant compte des relations (1) et (2), on obtient :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n^2 \text{, soit } E_1 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 ;\ E_2 = \frac{\hbar^2}{2m}4\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 ;\ E_3 = \frac{\hbar^2}{2m}9\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 .$$

3°) Cas de l'atome : $E_1 \approx 4{,}2$ eV ; $E_2 \approx 16{,}7$ eV ; $E_3 \approx 38$ eV.

Parmi les états possibles (déduits de l'équation de Schrödinger), seuls seront occupés les états d'énergie les plus bas. On peuplera ces états par des électrons qui diffèreront les uns des autres par au moins un nombre quantique : n ou s (± 1/2).

Dans le cas de l'atome à 2 électrons, seul le niveau n = 1 sera occupé (2 électrons ↑ et ↓). $E_m = E_2 - E_1 = 12{,}6$ eV.

4°) Cas de la molécule $E_1 = 0{,}167$ eV; $E_2 = 0{,}67$eV; $E_3 = 1{,}5$ eV.

Quand L croît, les niveaux autorisés se rapprochent.

Ici aussi, seul le niveau n = 1 sera occupé (dans l'état fondamental) par 2 e^- π (↑ et ↓). $E_m = E_2 - E_1 = 0{,}5$ eV.

5°) Cas du métal. Par rapport au cas de l'atome, L est 10^7 fois plus grand, les énergies sont 10^{14} fois plus faibles. $E_1 = 4{,}2.10^{-14}$ eV; $E_2 = 16{,}7.10^{-14}$ eV; $E_3 = 38.10^{-14}$ eV. Mais on doit peupler les niveaux d'énergie les plus bas avec 2.10^7 électrons libres, c'est-à-dire que 10^7 cellules vont être occupées dans l'état fondamental (de n = 1 à n = 10^7).

L'énergie du dernier niveau occupé est $E_F = \frac{\hbar^2}{2m}N^2\left(\frac{\pi}{L}\right)^2$, le vecteur d'onde correspondant est $k_F = N\frac{\pi}{L}$. Or $N = \frac{L}{a} = 10^7$ soit $k_F = \frac{\pi}{a}$ et $E_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 = 4{,}2$ eV.

L'accroissement minimal d'énergie concerne le saut de la dernière cellule remplie à la 1ère cellule vide : $\delta E = E(N+1) - E(N) \approx E_1 \times 2N = 2N\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} \approx 8{,}4 \cdot 10^{-7}\text{eV}$. On peut retrouver ce résultat à partir de $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$; $\delta E = \frac{\hbar^2 k_F}{m}\delta k$ $\left(\text{avec } \delta k = \frac{\pi}{L}\right)$.

La figure 2 schématise le passage de l'atome (a) au cristal (b). Les densités électroniques ayant été choisies volontairement identiques dans les 2 cas, l'énergie E_F du cristal est identique à l'énergie E_1 de l'atome. Mis à part cette coincidence (liée à une densité électronique linéaire identique) l'essentiel concerne le resserrement des niveaux d'énergie autorisés qui conduit dans le métal à des états quasi-continus. Comme dans l'atome, les électrons doivent différer les uns des autres par au moins un nombre quantique, ici n ou s.

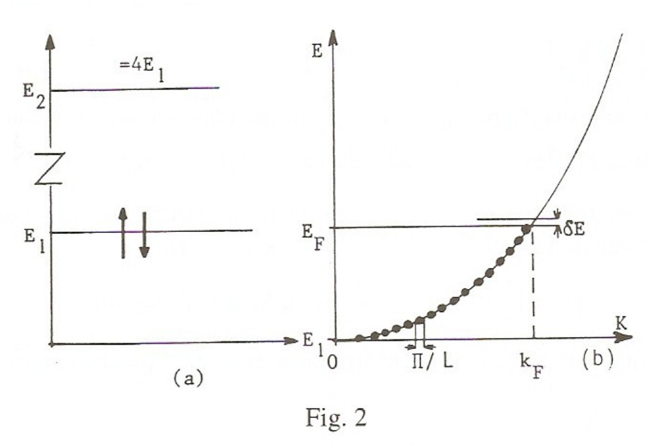


Fig. 2

• Exercice 2 : Métal unidimensionnel ; conditions aux limites périodiques

On considère une rangée infinie d'atomes identiques équidistants de « a ».

1°) Donner l'expression générale de la fonction d'onde des électrons susceptibles de se mouvoir librement le long de la rangée.

2°) Ces fonctions d'onde satisfont aux conditions aux limites périodiques de périodicité L soit $\psi(x) = \psi(x + L)$.

En déduire la quantification du vecteur d'onde k et la quantification des niveaux d'énergie possibles pour les électrons.

3°) Donner l'expression littérale puis la valeur numérique des 3 premiers niveaux d'énergie distincts dans le cas d'un élément monovalent ($1e^-$/at.) dont les atomes sont équidistants de a = 3Å (on prendra L = 3mm). Donner l'expression littérale puis la valeur numérique caractérisant le dernier niveau occupé à 0°K, soit k_F et E_F (vecteur d'onde en $Å^{-1}$ et énergie de Fermi en eV).

4°) Reprendre la question 3 en utilisant les conditions aux limites fixes ($\psi(0) = \psi(L) = 0$; *cf.* exercice précédent).

Signaler les similitudes et illustrer les différences par un schéma comparatif.

($\hbar$, m, e)

Solution :

1°) L'équation de Schrödinger se réduit ici (*cf.* Ex. précédent) à :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0 \quad \text{avec} \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} .$$

En utilisant les conditions aux limites périodiques, il est préférable de mettre les solutions sous la forme, $\psi(x) = Ce^{ikx}$, qui représente une onde progressive (k >< 0) plutôt que sous la forme d'ondes stationnaires (en sinus mais avec k > 0) résultante de 2 ondes progressives se propageant en sens inverse.

2°) $\psi(x) = \psi(x + L)$ impose $e^{ikL} = 1$ soit $k = \frac{n2\pi}{L}$ (avec n entier >< 0).

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 n^2.$$

3°) Les 3 premiers niveaux d'énergie distincts correspondent à n = 1, 2, 3 soit

$$E_1 = 16{,}7.10^{-14}\text{eV};\ E_2 = 67.10^{-14}\text{eV};\ E_3 = 1{,}13.10^{-11}\text{eV}.$$

On doit placer N électrons dans des cellules de dimension 2π/L à raison de 2 électrons par cellule (↓↑) et en tenant compte du fait que n (et k) >< 0 : $N = L/a = 10^7$.

$$k_F = \frac{1}{4}\cdot N\cdot\frac{2\pi}{L} = \frac{\pi}{2a} = 0{,}52\ \text{Å}^{-1};\ E_F \approx 1\,\text{eV}.$$

4°) Il s'agit de la question 5° de l'exercice précédent mais pour un élément monovalent.

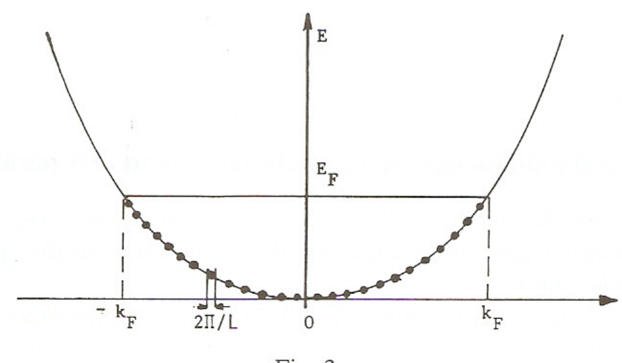


Fig. 3

$$E_1 = 4{,}2.10^{-14}\text{eV};\ E_2 = 16{,}7.10^{-14}\text{eV};\ E_3 = 38.10^{-14}\text{eV}.$$

$$k_F = \frac{1}{2}\cdot N\cdot\frac{\pi}{L} = \frac{\pi}{2a} = 0{,}52\ \text{Å}^{-1};\ E_F \approx 1\,\text{eV}.$$

Entre les 2 types de conditions aux limites représentées sur la Fig. 2b (C.L.F.) et 3 (C.L.P.), les différences concernent essentiellement les premiers niveaux d'énergie susceptibles d'être occupés. Les énergies E_1, E_2, E_3 sont 4 fois plus élevées avec les C.L.P. qu'avec les C.L.F., mais les états correspondants peuvent être peuplés par 2 fois plus d'électrons (à cause des valeurs négatives pouvant être prises par n = – 1, – 2, – 3 et par k).

Au total, le nombre et la taille des cellules doivent être × 2 dans le cas des C.L.P. (par rapport au cas des C.L.F.), ce qui conduit à un vecteur d'onde et une énergie de Fermi identiques dans les 2 situations, à densité électronique égale. Il en sera de même pour la densité d'états (nombre d'états électroniques ayant une énergie comprise entre E et E + dE) dès que le nombre d'électrons est grand.

En général, le choix des conditions aux limites est donc indifférent. L'exercice 7 ainsi que le problème 1 précisent les exceptions à cette règle.

- **Exercice 3 : Electrons libres dans une enceinte (C.L.F.)**

On considère un électron de masse m soumis à une énergie potentielle nulle à l'intérieur d'un parallélépipède rectangle de côtés a, b, c et ayant un de ses sommets en 0 et un autre au point M de coordonnées a, b, c. La fonction potentiel est infinie à l'extérieur de la boîte rectangulaire.

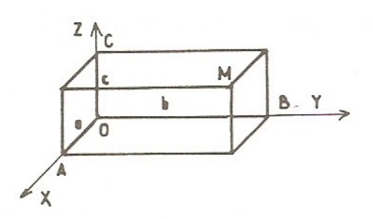


Fig. 4

1°) A quelle équation différentielle obéit la fonction d'onde de la particule ?

2°) On cherche à résoudre cette équation par des solutions à variables séparées du type

$$\phi(x, y, z) = \phi_x(x).\phi_y(y).\phi_z(z).$$

Montrer que l'équation du 1° se met sous la forme :

$$\frac{1}{\phi_x}\frac{\partial^2\phi_x}{\partial^2 x} + \frac{1}{\phi_y}\frac{\partial^2\phi_y}{\partial^2 y} + \frac{1}{\phi_z}\frac{\partial^2\phi_z}{\partial^2 z} = -\frac{2m}{\hbar^2}E,$$

et qu'il suffit de résoudre les équations :

$$\frac{d^2\phi_x}{dx^2} + k_x^2\phi_x = 0, \quad \frac{d^2\phi_y}{dy^2} + k_y^2\phi_y = 0, \quad \frac{d^2\phi_z}{dz^2} + k_z^2\phi_z = 0$$

avec $k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = E\dfrac{2m}{\hbar^2}$.

3°) Intégrer les équations différentielles précédentes.

4°) Montrer que les conditions aux limites sur les parois de la cavité imposent des solutions du type :

$$\phi_x = A\sin\left(\frac{n_x\pi}{a}x\right), \; \phi_y = B\sin\left(\frac{n_y\pi}{b}y\right), \; \phi_z = C\sin\left(\frac{n_z\pi}{c}z\right)$$

dans lesquelles les nombres quantiques n_x, n_y, n_z sont des entiers > 0.

En déduire l'expression complète de la fonction d'onde résultante.

5°) Calculer les valeurs quantifiées de l'énergie totale E en fonction de n_x, n_y et n_z et des dimensions de la cavité.

6°) Dans l'hypothèse où la cavité est cubique (a = b = c = L) :

a) trouver toutes les fonctions d'ondes pour les 3 premiers niveaux d'énergie distincts,

b) donner l'expression de l'énergie pour chaque niveau,

c) exprimer la dégénérescence de chaque niveau — c'est-à-dire le nombre de fonctions d'ondes indépendantes ayant la même énergie — négligez l'existence du spin dans cette énumération.

Solution :

1°) L'électron obéit à l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + V\psi = E\psi,$$

avec V = ∞ à l'extérieur de la boîte (soit $\psi = 0$) et à l'intérieur V = 0 soit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\right) = E\psi .$$

2°) Si on cherche des solutions à variables séparées pour la partie spatiale de la fonction d'onde, on obtient après substitution :

$$\phi_y\phi_z\frac{d^2\phi_x}{dx^2}+\phi_x\phi_z\frac{d^2\phi_y}{dy^2}+\phi_x\phi_y\frac{d^2\phi_z}{dz^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\phi_x\phi_y\phi_z$$

soit $\frac{1}{\phi_x}\frac{d^2\phi_x}{dx^2}+\frac{1}{\phi_y}\frac{d^2\phi_y}{dy^2}+\frac{1}{\phi_z}\frac{d^2\phi_z}{dz^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}$ qui est de la forme f (x) + g (y) + h (z) = Cste < 0.

Les variables x, y, z étant indépendantes, une telle équation ne peut être satisfaite que si les fonctions f (x), g (y) et h (z) sont séparément égales à 3 constantes k_x^2, k_y^2, k_z^2.

L'équation initiale se scinde donc en 3 relations :

$$\frac{d^2\phi_x}{dx^2}+k_x^2\phi_x = 0\,,\ \frac{d^2\phi_y}{dy^2}+k_y^2\phi_y = 0\,,\ \frac{d^2\phi_z}{dz^2}+k_z^2\phi_z = 0\,,\ \text{avec}\ \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2+k_y^2+k_z^2) = E = \text{Cste}.$$

3°) Les solutions sont du type $\phi_x = A\sin k_x x + D\cos k_x x$ (1)

ou bien $\phi_x = A'\exp i\, k_x x + D'\exp -i\, k_x x$ (2).

4°) Les conditions aux limites suggérées par l'énoncé sont des conditions aux limites fixes et la fonction d'onde s'annule sur les parois de la cavité :

$$\phi_x(0) = \phi_y(0) = \phi_z(0) = 0\,;\ \phi_x(a) = \phi_y(b) = \phi_z(c) = 0.$$

Le premier groupe de conditions aux limites impose la nullité des constantes d'intégration telles que D; le 2nd groupe entraîne :

$k_x a = n_x\pi$, $k_y b = n_y\pi$, $k_z c = n_z\pi$ (n_x, n_y, n_z étant des entiers positifs).

La fonction d'onde résultante est :

$$\phi(x, y, z) = ABC\sin\frac{n_x\pi}{a}x\cdot\sin\frac{n_y\pi}{b}y\cdot\sin\frac{n_z\pi}{c}z,$$

avec $ABC = (8/abc)^{1/2}$ obtenu après normation : $\int_0^a\int_0^b\int_0^c\phi^2(x, y, z)\,dxdydz = 1$.

5°) A partir de $E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2+k_y^2+k_z^2)$ et après substitution, on constate que l'énergie dépend des nombres quantiques n_x, n_y, n_z car $E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}+\frac{n_z^2}{c^2}\right)$.

6°) Dans l'hypothèse où la cavité est cubique, l'expression générale de la fonction se réduit à $\phi(x, y, z) = \left(\frac{8}{L^3}\right)^{1/2}\sin\frac{n_x\pi}{L}x\cdot\sin\frac{n_y\pi}{L}y\cdot\sin\frac{n_z\pi}{L}z$, l'énergie à $E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$ et les

3 premiers niveaux d'énergie distincts correspondent à $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 3, 6, 9$; on exclut les valeurs nulles de n_x, n_y, n_z car elles annulent ϕ.

Les énergies des niveaux, leur dégénérescence (en négligeant le spin) et les fonctions d'onde correspondantes sont représentées sur le tableau.

Niveau	Energie	Dégénerescence	Fonctions d'ondes
1	$3\left(\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\right)$	1: $n_x = n_y = n_z = 1$	$\phi(111) = \sqrt{\frac{8}{L^3}}\sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)\sin\left(\frac{\pi y}{L}\right)\sin\left(\frac{\pi z}{L}\right)$
2	$6\left(\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\right)$	3 : $n_x = 2, n_y = n_z = 1$	$\phi(211) = \sqrt{\frac{8}{L^3}}\sin 2\left(\frac{\pi x}{L}\right)\sin 1\left(\frac{\pi y}{L}\right)\sin 1\left(\frac{\pi z}{L}\right)$
		$n_y = 2, n_x = n_z = 1$	$\phi(121) = \sqrt{\frac{8}{L^3}}\sin 1\left(\frac{\pi x}{L}\right)\sin 2\left(\frac{\pi y}{L}\right)\sin 1\left(\frac{\pi z}{L}\right)$
		$n_z = 2, n_x = n_y = 1$	$\phi(112) = \sqrt{\frac{8}{L^3}}\sin 1\left(\frac{\pi x}{L}\right)\sin 1\left(\frac{\pi y}{L}\right)\sin 2\left(\frac{\pi z}{L}\right)$
3	$9\left(\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\right)$	3 : $n_x = n_y = 2, n_z = 1$	$\phi(221) = \sqrt{\frac{8}{L^3}}\sin 2\left(\frac{\pi x}{L}\right)\sin 2\left(\frac{\pi y}{L}\right)\sin 1\left(\frac{\pi z}{L}\right)$
		$n_x = n_z = 2, n_y = 1$	$\phi(212) = \sqrt{\frac{8}{L^3}}\sin 2\left(\frac{\pi x}{L}\right)\sin 1\left(\frac{\pi y}{L}\right)\sin 2\left(\frac{\pi z}{L}\right)$
		$n_y = n_z = 2, n_x = 1$	$\phi(122) = \sqrt{\frac{8}{L^3}}\sin 1\left(\frac{\pi x}{L}\right)\sin 2\left(\frac{\pi y}{L}\right)\sin 2\left(\frac{\pi z}{L}\right)$

• Exercice 4 : Conditions aux limites périodiques dans un édifice tridimensionnel

On considère un métal indéfini à l'intérieur duquel on se propose d'étudier les états des électrons susceptibles de se propager librement en utilisant les conditions aux limites périodiques (de périodicité a suivant Ox, b suivant Oy, c suivant Oz).

1°) 2°) Reprendre les questions correspondantes de l'exercice précédent.

3°) A partir des solutions de l'équation de Schrödinger, montrer que les conditions aux limites périodiques imposent la quantification de l'énergie totale des électrons. Donner l'expression de ces valeurs en fonction de nombres quantiques tels que n_x, n_y, n_z et de a, b, c.

Etablir l'expression de la fonction d'onde résultante.

4°) Dans l'hypothèse ou a = b = c = L :

a) donner l'expression des fonctions d'onde pour les 3 premiers niveaux d'énergie distincts,

b) donner l'expression de l'énergie pour chaque niveau,

c) exprimer (en négligeant le spin) la dégénérescence de chaque niveau.

5°) En se limitant pour plus de clarté à un espace à 2 dimensions, représenter dans l'espace des phases la distribution des cellules imposées par les conditions aux limites périodiques et à titre de comparaison celles qui sont imposées par les conditions aux limites fixes.

Solution :

Il s'agit de la généralisation à 3d de l'exercice 2 en utilisant les C.L.P. comme l'exercice précédent correspondait à la généralisation à 3d de l'exercice n° 1 à l'aide des C.L.F.

1°) 2°) Voir Ex. 3 pour les solutions aux 2 premières questions.

3°) On choisit de représenter les ondes progressives par des solutions de la forme :

$$\phi_x = A' \exp i\, k_x x \; ; \; \phi_y = B' \exp i\, k_y y \; ; \; \phi_z = C' \exp i\, k_z z.$$

avec $k_x, k_y, k_z \gtrless 0$, voire nuls sauf pour une composante.

Les C.L.P. appliquées à ces solutions imposent (1) : $k_x a = 2\pi n_x$; $k_y b = 2\pi n_y$; $k_z c = 2\pi n_z$ (n_x, n_y, n_z : entiers quelconques).

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m}4\pi^2\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

La fonction d'onde résultante aura la forme :

$$\phi\,(x, y, z) = D' \exp i(k_x x + k_y y + k_z z) = D' \exp\; i\,(\vec{k} \cdot \vec{r})$$

avec $D' = A'B'C'$ et les composantes de $\vec{k}$ données par les relations (1).

4°) *Niveau 1* ; $E_1 = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{4\pi^2}{L^2}$ avec $n_x = \pm 1$; $n_y, n_z = 0$ ou tout autre résultat obtenu par permutation circulaire de n_x, n_y et n_z.

Exemple : $\phi\,(-1, 0, 0) = D' \exp - i\left(\frac{2\pi}{L}\right)x$

• Dégénérescence 6 : (100); (-100), (010), (0-10); (001) et (00-1).

Niveau 2 ; $E_2 = 2E_1$ avec $n_x = \pm 1$, $n_y = \pm 1$, $n_z = 0$ ou tout autre résultat obtenu par permutation circulaire.

Exemple: $\phi\,(0, -1, 1) = D' \exp + i\left(\frac{2\pi}{L}\right)(z - y)$.

• Dégénérescence 12 : (110) ; (– 110) ; (1 – 10) ; (– 1 – 10) ; (101) ; (10 –1) ; (–101) (–10–1) et (011) (0–11) (01–1) (0–1–1).

Niveau 3; $E_3 = 3E_1$; $n_x = \pm 1$, $n_y = \pm 1$, $n_z = \pm 1$.

Exemple: $\phi\,(1{-}11) = D' \exp + i\;(2\pi/L)\;(x + z - y)$.

• Dégénérescence 8 : (111); (-1,1,1); (1-11); (11-1); (-1-11); (-11-1); (1-1-1) et (-1-1-1).

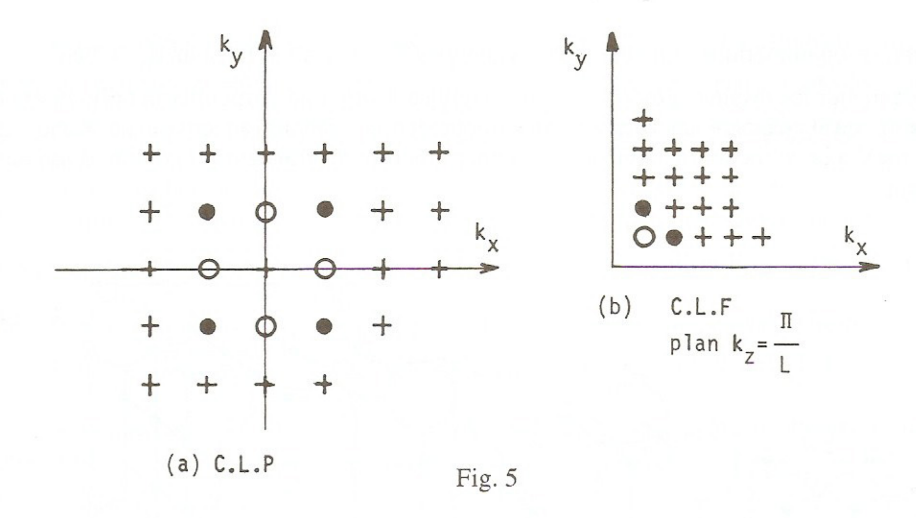


Fig. 5

5°) La Fig 5a) représente l'extrémité des vecteurs $\vec{k}$, relatifs aux C.L.P.: les ronds blancs correspondent au niveau 1 et les points noirs au niveau 2 (représentation dans le plan $k_z = 0$).

Avec les même symboles la Fig. 5b représente l'extrémité des vecteurs k relatifs aux C.L.F. dans le plan $k_z = \pi/L$.

• Exercice 5 : Etats électroniques dans les amas métalliques. Influence de la taille des amas

On considère 3 amas métalliques de forme cubique constitués respectivement de 8, 27 et 64 atomes identiques et monovalents. Le centre de chaque atome est situé à un nœud d'un réseau cubique simple de maille « a » et l'on considère que l'électron libéré par chaque atome se propage librement à l'intérieur de cubes dont l'arête — représentée en tirets sur la figure 6 — est successivement égale à 2a, 3a et 4a. On observera que le choix du volume extérieur à ces agrégats tient compte de l'encombrement stérique des atomes tout en assurant la même densité électronique, n, dans les 3 agrégats.

1°) A l'aide des conditions aux limites fixes, rappeler l'expression des valeurs quantifiées de l'énergie cinétique des électrons libres enfermés dans de telles boîtes cubiques.

2°) A T = 0K, préciser dans chaque cas la valeur numérique des nombres quantiques n_x, n_y, n_z relatifs au dernier état occupé. Comparer les énergies correspondantes, soit $E_M(1)$, $E_M(2)$ et $E_M(3)$ à l'énergie de Fermi, E_F, d'un échantillon de même nature (et donc de même densité électronique, n) mais non limité.

3°) Comparer de même les énergies électroniques moyennes $\overline{E_1}$, $\overline{E_2}$ et $\overline{E_3}$ à l'énergie cinétique moyenne, $\overline{E}$, d'un électron libre se propageant dans le cristal indéfini.

4°) Pour chaque amas, donner la différence d'énergie $\Delta E = E_e - E_M$ qui correspond à une transition électronique entre le dernier état occupé et le premier état inoccupé.

5°) Chaque amas reçoit un électron libre supplémentaire (par exemple en substituant un atome divalent à un atome monovalent). Caractériser l'état électronique (n_x^0, n_y^0, n_z^0) et l'énergie E^0 prise par cet électron.



6°) Application numérique : Quelles sont les énergies E_M, $\overline{E}$, ΔE et E^0 pour $E_F = 5$ eV.

7°) Commenter les résultats physiques de cet exercice. Définir en particulier la taille limite d'un agrégat pour qu'il acquière un caractère métallique (en se référant au critère de Kubo : $\Delta E = k_B T = 25$ meV à la température ambiante) et donner un ordre de grandeur du nombre d'atomes N_C de l'agrégat.

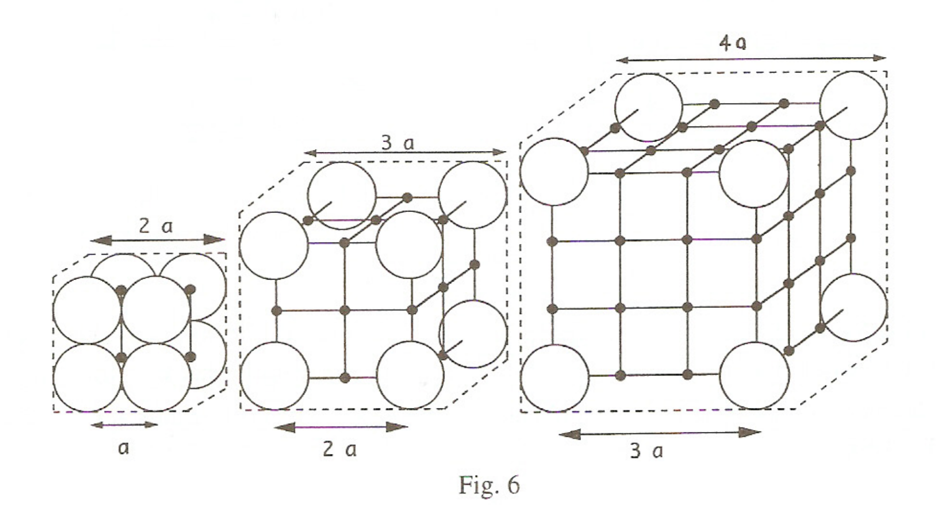


Fig. 6

Solutions :

1°) Il s'agit d'une conséquence immédiate de l'exercice n°3 :

$\psi(x, y, z) = A \sin k_x x \cdot \sin k_y y \cdot \sin k_z z$

avec $k_x = \dfrac{n_x \pi}{L_x}$; $k_y = \dfrac{n_y \pi}{L_y}$; $k_z = \dfrac{n_z \pi}{L_z}$ et n_x, n_y, n_z entiers positifs.

Quand $L_x = L_y = L_z = pa$ avec ici p = 2, 3 ou 4, on obtient

$$E(p) = (\hbar^2/2m)(\pi^2/p^2a^2)(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) .$$

2°) L'amas n°1 comporte 8 électrons qui en tenant compte du spin (± 1/2) vont se distribuer sur 4 niveaux d'énergie caractérisés par des combinaisons différentes de n_x, n_y et n_z .

Premier niveau : 111 (2e)
Deuxième niveau : 211, 121 et 112 (6e)

L'énergie de ce niveau, dégénéré, est $E_M(1) = (3\pi^2/2)(\hbar^2/2ma^2)$

L'énergie de Fermi d'un électron libre dans un métal indéfini est

$$E_F = (\hbar^2/2m)(3\pi^2 n)^{2/3} \text{ avec } n = a^{-3} \text{, d'où :}$$

$$E_M(1)/E_F = (3\pi^2)^{1/3}/2 = 1,54$$

L'amas n°2 comporte 27 électrons libres. Le 27ème doit occuper le 14ème niveau obtenu en classant les résultats de la somme $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ par ordre croissant et en tenant compte de la dégénerescence de certains niveaux (1 quand $n_x = n_y = n_z$; 3 quand $n_x = n_y \neq n_z$; 6 quand $n_x \neq n_y \neq n_z$).

La séquence recherchée est : 111(1); 211(3); 221(3); 311(3); 222(1); 321(6).
Les 5 derniers électrons occupent les niveaux du type 321 qui pourraient accueillir 12 électrons. L'énergie correspondante est : $E_M(2) = (14\pi^2/9)(\hbar^2/2ma^2)$ d'où $E_M(2)/E_F = 1{,}6$.

Le 3ème amas contient 48 électrons libres. En prolongeant la séquence, on obtient : 322(3); 411(3); 331(3) d'où $E_M(3) = (19\pi^2/16)(\hbar^2/2ma^2)$ soit $E_M(3)/E_F = 1{,}22$

On notera que les niveaux du type 331 ne sont occupés que par 2 électrons alors qu'ils peuvent en recevoir 6.

3°) $\overline{E(1)} = [2E(111) + 6(112)]/8 = (7/8)E_M(1)$

alors que $\overline{E} = \frac{3}{5}E_F$ d'où $\overline{E(1)}/\overline{E} \cong 2{,}25$

En prenant la quantité $\hbar^2\pi^2/18ma^2$ comme unité d'énergie, la demi-somme des énergies électroniques du 2ème amas correspond à :

$$3 + (6x3) + (9x3) + (11x3) + 12 + (14x2{,}5) = 128$$

d'où $\overline{E}(2)/\overline{E_M} = 0{,}677$ soit $\overline{E}(2)/\overline{E} = 1{,}8$. La somme ci-dessus complétée jusqu'au niveau 331 conduit à

$$\overline{E}(3) = 301/24 \text{ en unité } \hbar^2\pi^2/32ma^2$$

$$\overline{E}(3)/E_M(3) \approx 0{,}66 \text{ et } \overline{E}(3)/E \cong 1{,}34$$

4°)

$$\Delta E(1)/E_M(1) = (9-6)/6 = 0{,}5$$

$$\Delta E(2)/E_M(2) = (17-13)/13 = 0{,}3$$

$$\Delta E(3)/E_M(3) = (21-19)/19 = 0{,}105$$

5°) Pour l'amas n°1, les niveaux du type 211 étant tous occupés, l'électron supplémentaire se situera à un niveau de type 221 dont l'énergie E°(1) sera telle que

$$E°(1) = E_M(1) + \Delta E_1 = 1{,}5E_M \quad (1)$$

Par contre pour les amas 2 et 3, on obtient $E°(2) = E_M(2)$ et $E°(3) = E_M(3)$ car les niveaux correspondants, respectivement de type 123 et de type 331 étaient incomplètement remplis.

6°)

$$E_M(1) = 7{,}7 \text{ eV};\ E_M(2) = 8 \text{ eV};\ E_M(3) = 6{,}1 \text{ eV};\ E_F = 5 \text{ eV}$$

$$\overline{E}(1) = 6{,}7\text{eV};\ \overline{E}(2) = 5{,}4\text{eV};\ \overline{E}(3) = 4\text{eV};\ \overline{E} = 3\text{eV}$$

$$\Delta E(1) = 3{,}85 \text{ eV};\ \Delta E(2) = 2{,}4 \text{ eV};\ \Delta E(3) = 0{,}64 \text{ eV};\ \Delta E \cong 0$$

$$E°(1) = 11{,}55 \text{ eV}; E°(2) = 8 \text{ eV}; E°(3) = 6{,}1 \text{ eV}; E° = 5 \text{ eV}$$

7°) Partant d'un petit nombre d'atomes, l'accroissement de la taille de l'agrégat conduit donc à un resserrement des niveaux d'énergie de ΔE. En extrapolant les valeurs numériques on peut estimer que la taille limite pour la transition non métal-métal est de l'ordre de quelques milliers d'atomes. Pour un ordre de grandeur, on peut suivre la démarche de l'Ex IV 1 : $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$;

$\delta E = \frac{\hbar^2 k_F}{m}\delta k$ (avec $\delta k = \pi/L$), soit $\delta E/E_F = \delta k/2k_F = \pi/2{,}3L$.

$$k_F = 1{,}15 Å^{-1} \text{ soit } L = 270 \text{ Å et } N_C = nL^3 \approx 7 \cdot 10^5 - 10^6 \text{ atomes}$$

(Pour plus de détails voir J. Friedel Helvetica Physica Acta 56, 1983, 507 et W.P.Halperin, Rev. of Modern Physics 58, 1983, 533).

Commentaire :

Les énergies cinétiques maximale et moyenne d'un électron dans un amas (ou agrégat) sont toujours supérieures aux énergies correspondantes relatives à un échantillon indéfini.

Toutefois, les écarts décroissent quand la taille de l'amas croît parce que les niveaux successifs se resserrent plus vite que ne s'accroît la population électronique (influence essentielle du facteur p^{-2} dans l'expression de E(p) au 1°) et en considérant le fait que $E_M(2)$ soit > $E_M(1)$ comme un accident lié au caractère discret des progressions).

Ce constat est physiquement satisfaisant puisque l'énergie de cohésion d'un métal indéfini est sûrement plus grande que celle des amas (sinon les métaux se fragmenteraient) et que l'accroissement de l'énergie cinétique des constituants d'un solide tend à réduire son énergie de cohésion.

Malgré sa forme ultra-simplifiée, cet exercice illustre bien certains aspects des petits amas d'atomes métalliques qui ont des états électroniques situés entre ceux de l'atome isolé (aux niveaux très séparés) et le métal indéfini (aux niveaux quasi continus). Cela confère à ces amas des propriétés chimiques spécifiques. Il s'agit par exemple pour les agrégats de métaux de transition (Ni, Pd, Pt, Mo, ...) de propriétés catalytiques impliquant des transferts d'électrons.

Plus récemment il s'agit des fullérènes qui peuvent être considérées comme des grosses molécules de carbone en forme de ballon de football ou de rugby. Dans cette catégorie la molécule la plus célèbre, le C_{60} est composée de 60 atomes de carbone régulièrement distribués sur une surface sphérique, ce qui permet d'envisager son utilisation comme élément de roulement à billes nanoscopique — voir figure 7 —. Comme chaque atome de carbone n'a que 3 premiers voisins, le 4ème électron de valence de chaque carbone pourrait être considéré comme libre, les soixante électrons libres de l'objet étant astreints à se mouvoir sur une surface sphérique de moins de 10Å de diamètre.

En fait la structure électronique de tels objets n'est pas encore élucidée. On sait surtout qu'ils peuvent être « dopés » par des atomes de métaux alcalins, atomes qui se logent aisément à l'intérieur de la cavité sphérique. Les électrons apportés par les alcalins sont entièrement transférés vers des états inoccupés de la macromolécule mais la compréhension des propriétés physiques étonnantes de ces objets est loin d'être complète s'agissant en particulier du fait que les composés K_3C_{60} et Rb_3C_{60} sont supraconducteurs en-dessous de 19 et 20 K respectivement alors que Na_3C_{60} et K_4C_{60} sont isolants? Signalons enfin l'existence de nanotubes de carbone dont le petit diamètre interne, quelques Å , est néanmoins suffisant pour leur permettre d'acceuillir des atomes métalliques.

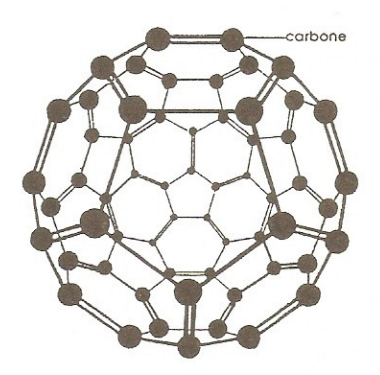


Fig. 7.

- **Exercice 6 : Etats électroniques dans les agrégats métalliques. Influence de la forme**

On considère 3 agrégats métalliques de même volume $V = L^3$ mais de forme parallélépipédique différente: agrégat $A = L \times L \times L$; agrégat $B = 2L \times \dfrac{L}{\sqrt{2}} \times \dfrac{L}{\sqrt{2}}$; agrégat $C = L \times L\sqrt{2} \times L/\sqrt{2}$ — voir figure 8 —.

Pour chacun d'entre eux, donner la séquence croissante des niveaux d'énergie en précisant la dégénérescence de chaque niveau (tout en négligeant le spin dans l'énumération). On se limitera aux 4 premiers niveaux distincts et on prendra comme unité des énergies la quantité $\hbar^2/2mL^2$ en utilisant les conditions aux limites fixes compte tenu des dimensions réduites des agrégats.

Quelle relation devrait exister entre L_x, L_y et L_z pour qu'aucun niveau électronique ne soit, au spin près, dégénéré ?

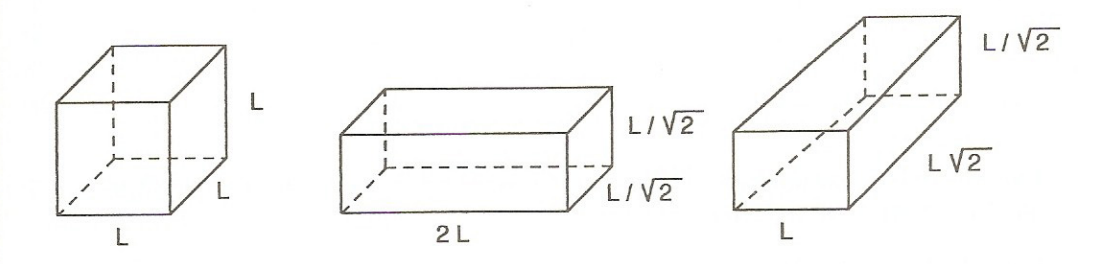


Fig. 8

Solution :

$$E = (\hbar^2\pi^2/2m) / (n_x^2/L_x^2 + n_y^2/L_y^2 + n_z^2/L_z^2)$$

— voir Ex. 5 ci-dessus —. Soit respectivement pour les agrégats A,B,C :

$$E_A = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

$$E_B = n_x^2/4 + 2n_y^2 + 2n_z^2$$

$$E_C = n_x^2 + n_y^2/2 + 2n_z^2$$

en prenant la quantité $\hbar^2\pi^2/2mL^2$ comme unité commune. On peut dresser le tableau ci-dessous qui montre l'influence de la géométrie des agrégats sur les états électroniques: un résultat qui peut étonner, à première vue, le physicien du solide mais non le chimiste organicien.

Si dans les agrégats B et C, le niveau initial est énergétiquement plus élevé que dans l'agrégat de forme cubique, les niveaux ultérieurs sont plus resserrés. Toutefois pour décider de la forme la plus stable il faut prendre en compte la dégénérescence des niveaux dans l'agrégat cubique. Ainsi, si on suppose que l'énergie cinétique minimale de l'ensemble des électrons est le seul critère de stabilité, les agrégats A et C auront une stabilité plus grande que l'agrégat B s'ils sont peuplés de 6 électrons libres alors que A sera plus stable que C avec 8 électrons.

Dans l'expression générale, pour qu'il n'y ait pas confusion des énergies, il faut que $L_x/L_y \neq n_x/n_y$ et que $L_x/L_z \neq n_x/n_z$, c'est-à-dire que le rapport des dimensions soit irrationnel.

Agrégat		1er Niveau	2ème Niveau	3ème Niveau	4ème Niveau
A	Et.	111	211, 121, 112	221, 122, 212	311, 131, 113
	E_A	3	6	9	11
	D	1	3	3	3
B	Et.	111	211	311	411
	E_B	4,25	5	6,25	8
	D	1	1	1	1
C	Et.	111	121	211	131
	E_C	3,5	5	6,5	7,5
	D	1	1	1	1

- **Exercice 6 bis (Variante des exercices 5 et 6) : Centre F dans les halogénures alcalins et effet Jahn-Teller**

Dans un halogénure alcalin, l'absence (lacune) d'un ion négatif dans le réseau conduit à la constitution d'une cavité cubique d'arête sensiblement égale au paramètre de maille « a » à l'intérieur de laquelle un électron est piégé (centre F). En réalité l'arête de la cavité est αa avec $\alpha \approx 1,13$. Donner l'expression littérale de l'énergie, E^0 des différents états pris par cet électron.

Evaluer l'énergie $h\nu$ et la longueur d'onde λ des photons qui, absorbés, permettent de faire transiter l'électron de son état fondamental E_1^0 vers le premier état excité E_2^0 dans LiF (a = 4 Å) et RbI (a = 7,34 Å).

Quand l'électron est dans son état excité, on suppose que la cavité se déforme spontanément à volume constant pour prendre une forme parallélipipédique telle qu'une de ses dimensions devient

le double des deux autres. Quelle est la nouvelle expression de l'énergie E′ relative aux différents états électroniques ?

Evaluer l'énergie $h\nu'$ et la longueur d'onde λ' des photons de fluorescence qui sont émis à la suite du retour de l'électron de l'état excité E_2' vers l'état fondamental E_1'.

$$\hbar^2/2m = 3{,}8 \text{eV.Å}^2.$$

Solution :

La solution du présent exercice est formellement identique à celles des exercices 5 et 6 avec, dans tous les cas, la présence implicite d'ions positifs (ceux du réseau pour les amas atomiques et ici, les charges positives portées par les lacunes pour assurer la neutralité électrique du cristal).

Pour la cavité cubique: $E^0 = \dfrac{\hbar^2}{2m} \cdot \dfrac{\pi^2}{(\alpha a)^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$.

La seule différence, quantitative, concerne la dimension plus réduite de cette cavité.

$$E_1^0 = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{3\pi^2}{(\alpha a)^2}; \quad E_2^0 = 2E_1^0.$$

$h\nu = 5{,}5$ eV, soit $\lambda = 2250$ Å(UV) pour LiF et $h\nu = 1{,}63$ eV, soit $\lambda = 7580$ Å (rouge), pour RbI.

La dimension effective de l'arête est liée à la distorsion du réseau d'ions autour de la lacune (via la constante de Madelung) et à l'attraction de l'électron piégé par les ions positifs constituant les parois de la cavité. La nature de l'halogénure alcalin n'intervient que par l'intermédiaire du paramètre de maille qui croît avec la taille des ions. L'appellation de « centres colorés » donnée à de tels défauts résulte du fait que, éclairés en lumière naturelle, le spectre rediffusé par ces cristaux ne contient plus la radiation absorbée.

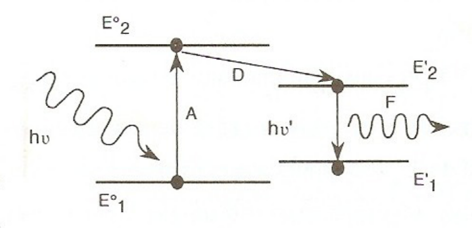
Par ailleurs des expériences d'absorption optique représentent un moyen élégant pour sonder les niveaux électroniques. La vérification expérimentale de la loi $h\nu = C(\alpha a)^{-2}$, dite de Mollwo-Yvey, conduit à l'évaluation de α.

La déformation de la cavité à volume constant permet de lever partiellement la dégénérescence entre les niveaux 211, 121, 112 et cette déformation est spontanée, car l'un de ces niveaux prend une énergie plus basse que celle E_2^0 de l'état correspondant dégénéré (voir tableau de l'ex. n°6), ce qui stabilise le centre F : c'est l'effet Jahn-Teller qui se produit aussi dans les semiconducteurs.

Dans le cas de l'énoncé on obtient :

$$E' = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{(\alpha a)^2}2^{2/3}\left[\frac{n_x^2}{4} + n_y^2 + n_z^2\right]$$

avec $L_x = 2L_y = 2L_z$ et $L_xL_yL_z = (\alpha a)^3$.



On vérifie bien que l'état E_2', soit 211, a une énergie inférieure (de 79,3%) à l'énergie E_2^0 car $3(2)^{2/3} < 6$. $E_2'(\text{LiF}) = 8{,}73$eV; $E_2'(\text{RbI}) = 2{,}56$eV.

Par contre le niveau fondamental $E_1^{'}$ est toujours supérieur (de 20%) à E_1^0 (voir fig.) : $E_1^{'}$ (LiF) = 6,55eV; $E_1^{'}$ (RbI) = 1,94eV soit hν'(LiF) = 2,18eV; λ' = 5690 Å (jaune) et hν'(RbI) = 0,62eV; λ = 2μm (I.R).

A titre d'exercice, le lecteur pourra vérifier que le rapport $L_x/L_y = 2$ constitue un minimum minimorum pour l'énergie de l'état 211. Pour en savoir plus, il consultera l'ouvrage d'Y. Queré ([21] - p.150 et 353) qui constitue aussi la source d'inspiration du présent exercice.

- **Exercice 7 : Energie de Fermi (et Temps de Debye) d'objets de dimension(s) réduite(s) : C.L.P. et C.L.F.**

On considère un gaz d'électrons enfermé dans une cavité cubique dont l'arête L, réduite, impose les conditions aux limites fixes (C.L.F.) sur ses parois tout en admettant qu'elle enferme un nombre d'électrons N suffisant pour permettre une évaluation de k_F et E_F via une construction du type sphère de Fermi sans avoir recours à une sommation discrète d'états trop nombreux (*cf.* : Ex n°5).

On fait tendre successivement vers l'infini une puis deux et enfin les trois dimensions du cube initial passant ainsi du cube (C) à une tige à section carrée (T) puis à une lame à faces parallèles (L) et enfin à un cristal indéfini (I) en substituant aux C.L.F. les conditions aux limites périodiques (C.L.P.) pour les dimensions ainsi dilatées mais en conservant, pour ces C.L.P. la périodicité L. De plus la densité électronique $n\left(=\dfrac{N}{L^3}\right)$ reste constante dans les différentes opérations. On se propose donc d'établir l'évolution de l'énergie de Fermi en fonction de L quand on substitue progressivement les C.L.F. par les C.L.P.

1°) Rappeler, pour chaque situation, l'expression générale des fonctions d'onde et celle donnant l'énergie des niveaux électroniques en fonction des nombres quantiques n_x, n_y, n_z. Indiquer les contraintes imposées par les C.L.P. sur ces nombres quantiques.

2°) Dans l'espace des vecteurs d'onde (k_x, k_y, k_z), représenter la surface de Fermi en précisant la position des plans d'exclusion pour l'extrémité des vecteurs $\vec{k}$.

3°) En déduire les expressions reliant les vecteurs d'onde de Fermi k_F (T), k_F (L) et k_F (I) à k_F (C), ainsi que celles reliant les énergies de Fermi E_F (T), E_F (L), E_F (I) à E_F (C).

4°) *Application numérique*. $k_F(C) = 1Å^{-1}$ - soit E_F = 3,8eV -, et L = 100 Å puis L = 1000 Å. Evaluer la variation relative $\Delta E_F/E_F$ de l'énergie des différents systèmes en précisant le signe de cette variation par rapport à E_F (C) pris comme référence. Commenter le résultat quand L tend vers l'infini.

5°) On considère une lame à faces parallèles d'épaisseur initiale L_z très grande et que l'on fait décroître progressivement (à densité électronique constante). Comment varie $E_F(L_z)$ en fonction de L_z. En poursuivant la décroissance de L_z jusqu'à l'épaisseur « a » d'une monocouche atomique, on espère passer d'un gaz d'électrons tridimensionnel à un gaz d'électrons bidimensionnel. Est-ce le cas ? Pourquoi ?

6°) On s'intéresse désormais aux vibrations du réseau dans les objets de type C, T, L et I. Reprendre sommairement les questions précédentes pour établir l'expression donnant la variation relative

des températures de Debye, θ_D, des différents objets en fonction de la dimension caractéristique L de ces objets quand on emploi les C.L.F. La démarche à suivre consiste à noter les similitudes concernant les conditions aux limites imposées sur k pour les électrons et les phonons puis à utiliser pour les phonons la relation $\omega = v_s k$ (v_s vitesse du son).

En déduire l'évolution qualitative de la chaleur spécifique du réseau (ramenée à un atome) en fonction de la réduction de taille des échantillons et liée à l'emploi des C.L.F.

Solution :

1°) La fonction d'onde générale est le produit de trois fonctions d'onde $\Phi_x \cdot \Phi_y \cdot \Phi_z$.

Pour les directions (x, y, z) où on impose les C.L.F., les fonctions d'onde correspondantes sont de la forme :

$\Phi_x = A \sin k_x x$ avec $k_x = n_x\left(\frac{\pi}{L_x}\right)$ où n_x est un entier nécessairement positif car $n_x = 0$ entraîne la nullité de la fonction d'onde correspondante.

Pour les directions où on peut prendre les C.L.P., la fonction d'onde correspondante est de la forme :

$\Phi_x = A' e^{ik_x x}$ avec $k_x = n_x\left(\frac{2\pi}{L_x}\right)$ où n_x est un entier positif, négatif *ou nul*. En effet $n_x = 0$ conduit à $\Phi_x = A'$ et seule la nullité simultanée de n_x, n_y et n_z conduit à un état électronique où l'électron serait immobile.

L'expression générale des énergies sera donc :

$$E(C) = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi^2}{L^2}\right)(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \text{avec} \quad n_x, n_y, n_z = \mathbf{N}^x$$

$$E(T) = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi^2}{L^2}\right)(4n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \text{avec} \quad n_y, n_z = \mathbf{N}^x \; ; \; n_x = \mathbf{Z}$$

$$E(L) = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{4\pi^2}{L^2}\right)\left(n_x^2 + n_y^2 + \frac{n_z^2}{4}\right) \quad \text{avec} \quad n_z = \mathbf{N}^x \; ; \; n_x, n_y = \mathbf{Z}$$

$$E(I) = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{4\pi^2}{L^2}\right)(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \text{avec} \quad n_x, n_y, n_z = \mathbf{Z}$$

2°) Voir la figure n°9 qui représente les plans d'exclusion des C.L.F., plans définis par $k_x = 0$; $k_y = 0$ et $k_z = 0$ ainsi que les axes d'exclusion k_x, k_y, k_z. Ce sont ces plans (et de façon négligeable les axes) qui introduisent une différence entre les C.L.P. et les C.L.F. pour l'évaluation des vecteurs d'onde k_F correspondants. En effet, à l'exception de ces plans et axes, tout passage des C.L.F. aux C.L.P. dans une direction donnée double le pas de variation de k dans cette direction $\left(\frac{\pi}{L} \to \frac{2\pi}{L}\right)$ mais double aussi le domaine couvert ($n_x > 0$ à $n_x \gtrless 0$).

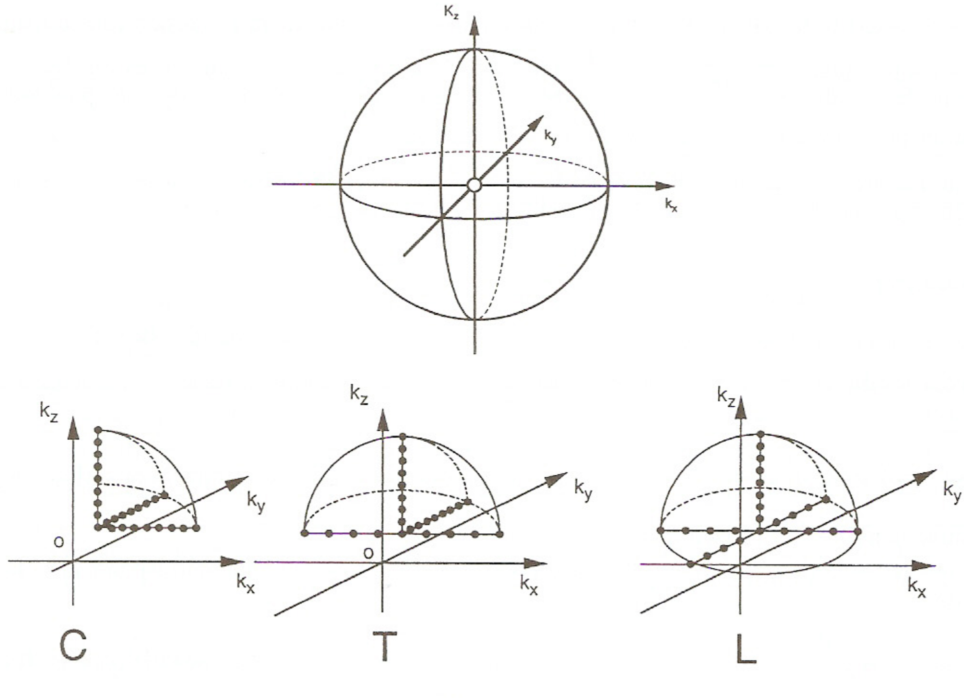


Fig. 9

3°) Pour la cavité cubique prise ici comme référence (C.L.F.), on obtient :

$$\frac{N}{2} = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{k_F}{\pi}\right)^3\frac{V}{8} \quad \text{avec} \quad V = L^3 \quad \text{soit} \quad k_F(C) = (3\pi^2 n)^{1/3}$$

Dans le cas de la tige, une partie des N électrons occupe les états situés dans le quadrant du plan $k_y k_z$ soit :

$$\frac{N}{2} = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{k_F}{\pi}\right)^3\frac{V}{2\cdot 4} + \frac{\pi k_F^2}{4\pi^2}\cdot L^2$$

donc $$k_F^3(C) = k_F^3(T) + \frac{3\pi}{2L}k_F^2(T) \qquad \text{soit} \qquad k_F(C) = k_F(T)\left[1 + \frac{3\pi}{2k_F L}\right]^{1/3}.$$

Dans le cas de la lame, le quadrant est devenu demi-cercle (plan k_y, k_z) auquel s'ajoute un deuxième demi-cercle (plan k_x, k_z). Dans ces plans, les surfaces des cellules ont doublé $\left(\frac{\pi^2}{L^2} \to \frac{2\pi^2}{L^2}\right)$ ce qui conduit à un doublement des états superficiels (par rapport à T) — résultat attendu auquel il faut ajouter les états situés sur l'axe k_z (> 0) — :

$$k_F(C) = k_F(L)\left[1 + \frac{3\pi}{k_F L} + \frac{6\pi}{k_F^2 L^2}\right]^{1/3}.$$

Enfin, pour l'échantillon indéfini, les états situés dans les plans $k_x = 0$, $k_y = 0$ et $k_z = 0$ ont logiquement triplé (par rapport à T) alors que ceux situés sur les axes ont triplé par rapport à L.

$k_F(C) = k(I)\left[1 + \frac{9\pi}{2k_FL} + \frac{18\pi}{k_F^2L^2}\right]^{1/3}$. En élevant au carré après avoir négligé les termes correctifs du deuxième ordre, en $(k_FL)^{-2/3}$, on obtient :

$$E_F(C) \approx E_F(T)\left(1 + \frac{\pi}{k_FL}\right) \approx E_F(L)\left(1 + \frac{2\pi}{k_FL}\right) = E_F(I)\left(1 + \frac{3\pi}{k_FL}\right).$$

Noter que, dans ces expressions, les k_F sont reliés aux énergies de Fermi du système correspondant, par exemple $E_F(L) = \frac{\hbar^2 k_F^2(L)}{2m}$.

4°) *A.N.* Il y a diminution de l'énergie de Fermi quand, partant du cube, on dilate successivement les trois dimensions. Cette diminution relative est de l'ordre de $\frac{\pi}{k_FL}, \frac{2\pi}{k_FL}, \frac{3\pi}{k_FL}$ pour respect. les systèmes T, L, I soit :

$$\frac{|\Delta E_F|}{E_F} = 3\%, 6\%, 9\% \text{ pour } L = 100 \text{ Å}; \quad \frac{|\Delta E_F|}{E_F} = 3‰, 6‰, 9‰ \text{ pour } L = 1000 \text{ Å}.$$

Quand L tend vers l'infini, les quatre énergies de Fermi tendent vers une valeur limite commune, $E_F(\infty)$, ce qui rend le choix des conditions aux limites (Fixes ou Périodiques) indifférent pour des objets macroscopiques dans les trois directions (typiquement L > 1 micron).

5°) En prenant comme référence l'objet indéfini (C.L.P.) et en appelant δk_F l'accroissement (du vecteur d'onde de Fermi $k_F(I)$) lié à l'introduction des conditions aux limites fixes sur les deux faces de la lame, on déduit de 4°:

$$(k_F + \delta k_F)^3 + \frac{3\pi}{L}(k_F + \delta k_F)^2 + \frac{6\pi}{L^2}(k_F + \delta k_F) = k_F^3 + \frac{9\pi}{L}k_F^2 + \frac{18\pi}{L^2}k_F$$

En se limitant au premier ordre (en δk_F) on obtient : $\left(3k_F + \frac{6\pi}{L^2}\right)\delta k_F = \frac{3\pi}{2L}k_F + \frac{12\pi}{L^2}$ soit, quand les termes (en L^{-2}) liés aux contributions des axes sont négligeables: $\delta k_F = \pi/2L_z$.

$$E_F(L_z) = E_F(\infty)\left(1 + \frac{\pi}{k_FL_z}\right).$$

Quand L_z diminue, l'énergie de Fermi croît comme prévu et la valeur asymptotique pour $L_z = a$ est de l'ordre de $2,5\, E_F(\infty)$ en prenant $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ et $n = a^{-3}$ car l'énergie du premier état est $(\hbar^2/2m)(\pi^2/a^2)$.

Mais pour passer de trois à deux dimensions cette démarche est illicite car une des premières conséquences de l'emploi des C.L.F. est d'imposer (voir sol. de l'Ex. n°1) : $n_x, n_y, n_z \geq 1$ soit $k_x, k_y, k_z \neq 0$ et donc d'interdire toute propagation d'ondes électroniques (ou acoustiques) parallèlement aux plans ou arêtes où on applique ces C.L.F.

Dans le cas d'une lame et avec les C.L.F., on ne peut donc passer de façon continu de 3d à 2d en faisant tendre l'épaisseur L_z vers zéro, même en changeant de repère pour adopter des solutions en cosinus s'annulant en $\pm L_z/2$. Par contre, à l'aide des C.L.P. on peut faire tendre L_z vers zéro car $e^{ik_z z}$ tend alors vers 1 (alors que $\sin k_z z = 0$) et on obtient bien les fonctions d'ondes correctes du type $Ae^{ik_x x}e^{ik_y y}$.

6°) Pour les déplacements atomiques $\vec{u}$, on cherche des solutions sinusoïdales de la forme (voir R de C.III) :

$\vec{u} = \vec{A}\sin k_x x \cdot \sin k_y y \cdot \sin k_z z \cdot e^{i\omega t}$ dans le cas des C.L.F. (C), et de la forme :

$\vec{u} = \vec{A}\exp i(k_x x + k_y y + k_z z)\, e^{i\omega t}$ dans le cas des C.L.P. (I).

Dans les situations intermédiaires (T, L) on utilise un produit de fonctions sinus et d'exponentielles, ce qui fait que les contraintes imposées sur k par les conditions aux limites sont strictement identiques pour les électrons (libres et liés) et pour les phonons.

Les différences se manifestent quand on passe des k aux énergies E ou aux pulsations ω car les relations de dispersion sont différentes.

Donc le vecteur d'onde de Debye k_D pour le cube pris comme référence sera tel que $k_D = (6\pi^2 n_a)^{1/3}$ avec n_a, densité atomique. Les relations établies en 3° pour k_F s'appliqueront intégralement à k_D mais aussi à ν_D $(2\pi\nu_D = v_s k_D)$ et à θ_D $(h\nu_D = k_B\theta_D)$ car toutes ces grandeurs sont proportionnelles.

On obtient donc :

$$\theta_D(C) = \theta_D(T)\left[1 + \frac{3\pi}{2k_D(T)\cdot L}\right]^{\frac{1}{3}}$$

$$\theta_D(C) = \theta_D(L)\left[1 + \frac{3\pi}{k_D(L)\cdot L} + \frac{6\pi}{k_D^2(L)\cdot L^2}\right]^{\frac{1}{3}}$$

$$\theta_D(C) = \theta_D(I)\left[1 + \frac{9\pi}{2k_D(I)\cdot L} + \frac{18\pi}{k_D^2(I)\cdot L^2}\right]^{\frac{1}{3}}.$$

Comme pour les électrons, en partant d'un objet de très grandes dimensions $\theta_D(\infty)$, on doit s'attendre à un accroissement de la température de Debye de cet objet quand on réduit progressivement une ou plusieurs de ses dimensions.

A T constant, plus l'objet sera petit, plus sa chaleur spécifique (ramenée à un atome) va décroître (car T/θ_D décroît) mais le poids de cette décroissance va dépendre de la valeur de T : la décroissance sera négligeable si $T \gg \theta_D$ (domaine d'application de la loi de Dulong et Petit), par contre elle sera notable pour $T \ll \theta_D$ dans la région ou C_v varie normalement en T^3. (voir Fig. du R de C.III).

Néanmoins on peut s'interroger sur la signification physique des C.L.F. dans l'étude des vibrations atomiques car elles imposent aux atomes situés sur les plans extérieurs de rester immobiles! Par contre pour les électrons, ces réserves sont sans objet car il est évident que leur fonction d'onde doit s'annuler quelque part au voisinage de la surface et pas très loin de celle-ci (voir par exemple le Pb n°1 relatif au modèle de Breger et Zukovitski). Les problèmes V9 et 9 bis proposent certaines applications concernant les objets du type L et T étudiés ici de façon académique.

• Exercice 8 : Gaz de fermions

On étudie dans ce problème quelques aspects de la théorie d'un gaz de « fermions » , c'est-à-dire de particules obéissant à la statistique de Fermi-Dirac ; le principe de Pauli limite l'occupation des états quantiques par ces particules.

1°) a. On considère l'espace des quantités de mouvement ou impulsions. Le nombre dN de fermions dont l'extrémité du vecteur impulsion $\vec{p}$ est située dans le volume élémentaire $dp_x dp_y dp_z$ est donné par l'expression :

$$dN = \frac{gV}{h^3} f(E)\, dp_x dp_y dp_z \quad \text{avec} \quad f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-\mu}{kT}\right)}.$$

V est le volume de l'espace ordinaire considéré, g est le nombre maximal de fermions par état quantique, h la constante de Planck, E l'énergie cinétique du fermion, μ appelé « potentiel chimique » ou« niveau de Fermi » varie légèrement avec la température mais sera considéré dans la question 1°c. comme une constante positive, k est la constante de Boltzmann, T la température thermodynamique du gaz. Les fermions sont supposés sans interaction mutuelle et sans interaction avec le milieu extérieur, on admet donc que leur énergie potentielle est nulle. Tracer qualitativement les courbes représentatives de la fonction f(E) en précisant les formes limites lorsque $T \to 0$ et lorsque $T \to \infty$.

b. La quantité μ est à ajuster pour que le nombre total de particules soit égal au nombre N de fermions dans le volume V. On posera n = N/V. On suppose que les énergies atteintes sont telles que les vitesses restent très inférieures à la vitesse de la lumière.

Exprimer la loi de distribution en énergie, c'est-à-dire la quantité dN/dE en fonction de E et des divers paramètres. Calculer μ_0, valeur prise par μ au zéro absolu, en fonction de la masse m des fermions. Calculer l'énergie moyenne $\bar{E}_0$ au zéro absolu et l'exprimer en fonction de μ_0.

c. On considère maintenant des températures variables mais toujours telles que $kT \ll \mu_0$.

Calculer μ et l'énergie moyenne $\bar{E}$ en fonction de T sous la forme d'un développement limité suivant les puissances de kT/μ_0 (utiliser le résultat de la formule F1 dans le résumé de cours).

2°) Gaz électronique.

a. On admet qu'à l'intérieur d'un métal les électrons sont soumis à un potentiel constant, qui n'intervient donc pas dans les calculs ci-dessus mais empêche la sortie des électrons hors du métal.

On étudiera l'argent, en admettant qu'il y a un électron libre par atome, la masse atomique est 107, la masse volumique ρ = 10 500 kg / m^3. On prendra g = 2 et on justifiera ce choix. Calculer μ_0 que l'on exprimera en eV. Calculer μ à la température T = 300 kelvins. Comparer cette valeur à kT. Calculer au zéro absolu la vitesse des électrons les plus énergétiques.

La relation $\mu_0 = kT_F$ définit la « température de Fermi » T_F, calculer T_F. Pour quelle valeur de E la fonction f(E) vaut-elle 0,99 et pour quelle valeur de E vaut-elle 0,01? Conclure.

b. Calculer la capacité calorifique de ce gaz d'électrons, supposé toujours sans interaction, dont la variation d'énergie avec la température se réduit donc à celle de l'énergie cinétique calculée précédemment.

Comparer la valeur numérique ainsi obtenue pour $\mathcal{N}$ (Avogadro) atomes du métal, à T = 1 kelvin puis à T = 300 kelvins, à la capacité calorifique à volume constant du réseau cristallin. Cette dernière est donnée dans le premier cas par $C = \alpha T^3$ avec $\alpha = \dfrac{2,4\pi^4 k\mathcal{N}}{\theta_D^3}$, où θ_D est la température de Debye (225 kelvins pour l'argent), et dans le deuxième cas C sera pris égal à la limite classique.

($e, h, k_B, m, \mathcal{N}$). Utiliser F(1).

Enoncé tiré de l'agrégation de physique 1973 (partiel).

Solution :

1°) a. En posant $\dfrac{E-\mu}{k_B T} = x$, la fonction f (E) est de la forme $\dfrac{1}{e^x+1}$; elle sera systématiquement égale à 1/2 quand T = ∞ (x = 0) et devient une fonction marche (quand T = 0) avec f (E) = 1 pour $E - \mu < 0$ ($x = -\infty$) et f (E) = 0 pour $E - \mu > 0$ ($x = +\infty$). En dehors de ces 2 valeurs limites (T = 0 et T = ∞) le calcul de sa dérivée première montre que la fonction f (E) est constamment décroissante et le calcul de sa dérivée seconde signale la présence d'un point d'inflexion en x = 0, point pour lequel f(E) = 1/2.

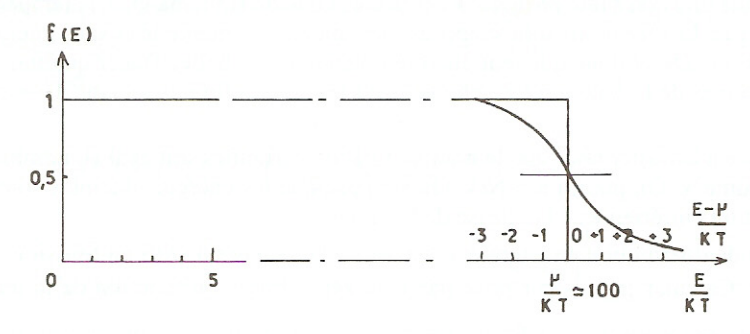


Fig. 10

Dans les solides la température T du gaz d'électrons est limitée par le point de fusion de ceux-ci alors que μ, étant de plusieurs eV, correspond à des températures (de Fermi T_F telles que $\mu = k\,T_F$) de l'ordre de 50 000°K ; la quantité $\dfrac{\mu}{kT}$ est donc toujours grande devant l'unité — question 1-c — et f (E) varie essentiellement dans la région des énergies voisines de μ. Pour préciser cette variation il suffit de relever les valeurs suivantes :

$E - \mu = kT \Rightarrow f(E) = 0{,}27$, $\quad E - \mu = 3kT \Rightarrow f(E) = 0{,}047$,

$E - \mu = -kT \Rightarrow f(E) = 0{,}73$, $\quad E - \mu = -3kT \Rightarrow f(E) = 0{,}952$.

b. Les fermions sont libres et non relativistes leur énergie, uniquement cinétique, est donnée par $E = p^2/2m$ $(= \hbar^2 k^2/2m)$.

Dans l'espace des impulsions (proportionnel à l'espace des vecteurs d'onde $\vec{p} = \hbar\vec{k}$), le nombre dN de fermions dont l'énergie est comprise entre E et E + dE ont un vecteur $\vec{p}$ dont l'extrémité est comprise entre les sphères de rayon p et p + dp avec $dE = p \cdot dp/m$.

Si dans la formule de l'énoncé on remplace le volume élémentaire $dp_x dp_y dp_z$ par le volume de cet espace soit $4\pi\, p^2 dp$ on obtient:

$$dN = \frac{gV}{h^3} f(E) \cdot 4\pi p^2 dp = \frac{4\pi\sqrt{2}gV}{h^3} \cdot m^{3/2} f(E) \cdot E^{1/2} \cdot dE$$

soit

$$\frac{dN}{dE} = \frac{4\pi\sqrt{2}gV}{h^3} m^{3/2} \cdot f(E) \cdot E^{1/2}.$$

Dans le cas général on déduit $\mu(T)$ de $N = \int_0^\infty dN$ mais ici T = 0 et f (E) = 0 pour $E > \mu_0$, on obtient donc μ_0 à partir de l'intégrale $N = \int_0^{\mu_0} dN = \frac{8\pi\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{gV}{h^3} \cdot m^{3/2} \mu_0^{1/2}$ soit :

$$\mu_0 = \left(\frac{3}{8\pi\sqrt{2}g}\right)^{2/3} \cdot \frac{h^2}{m} \cdot n^{2/3} \quad \text{avec } n = \frac{N}{V}.$$

L'énergie moyenne d'un fermion sera donné par l'intégrale

$$\bar{E} = \frac{E_{Total}}{N} = \frac{\int_o^{\mu_0} E \cdot dN}{\int_0^{\mu_0} dN} = \frac{A \cdot \int_o^{\mu_0} E^{3/2} \cdot dE}{A \cdot \int_o^{\mu_0} E^{1/2} \cdot dE} = \frac{3}{5}\mu_0$$

en posant $A = \frac{4 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi g V}{h^3} \cdot m^{3/2}$.

c. Si $T \neq 0$, on déduit $\mu(T)$ de $N = A\int_0^\infty f(E) \cdot E^{1/2} \cdot dE$ soit, tenant compte du développement limité F(1) valable quand $kT \ll \mu_0$ (cas général dans les solides) :

$$N = A\left[\frac{2}{3}\mu^{3/2} + \frac{(\pi kT)^2}{6} \cdot \frac{1}{2}\mu^{-1/2} + \dots\right] = \frac{2}{3}A\mu_0^{3/2}.$$

En remplaçant μ par μ_o dans le terme correctif, on commet une erreur qui n'affecte que le terme en $\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^4$ d'où: $\mu = \mu_0\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 + \dots\right]$. En procédant de même pour $\bar{E}(T)$ on obtient :

$$\bar{E} = \frac{A}{N}\int_0^\infty f(E) \cdot E^{3/2} \cdot dE = \frac{2}{5}\frac{A\mu^{5/2}}{N}\left[1 + \frac{5}{8}\pi^2\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 + \dots\right] \text{ soit } \bar{E} = \frac{3}{5}\mu_0\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 + \dots\right].$$

Remarques

a. Le niveau de Fermi décroît légèrement avec la température mais l'amplitude de cette décroissance est faible ($\sim 10^{-4}$ pour $\frac{kT}{\mu_0} \sim 10^{-2}$). On pourra comparer cette évolution obtenue à 3 dimensions avec celles que l'on peut déduire à 1 et 2 dimensions (cf. Ex. IV- 14).

b. L'énergie du gaz de fermions comprend un terme indépendant de T très important et l'influence de la température n'affectera que peu cette énergie. La chaleur spécifique électronique $C_e = \frac{\partial E}{\partial T}$ (total) sera linéaire en T et nulle à 0°K comme à 1 et 2 dimensions (cf. Ex.IV-14).

2°) a. Le spin d'un électron valant ± 1/2, on ne peut placer plus de 2 électrons par état quantique soit g = 2. La concentration des électrons libres dans l'argent est telle que 6.10^{23} électrons occupent $1{,}02.10^{-5} m^3$, d'où $n = 5{,}9.10^{28} e/m^3$; $\mu_o = 8{,}86.10^{-19}$ J. = 5,52eV.

A 300°K, kT est de l'ordre de 0,026 eV soit $\frac{kT}{\mu_0} \approx 4,7 \cdot 10^{-3}$ ce qui entraîne une correction sur le niveau de Fermi de $\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 \approx 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Les électrons les plus énergétiques ont l'énergie de Fermi, leur vitesse v_F correspond à $\frac{1}{2} m v_F^2 = \mu_0$ soit $v_F = 1{,}4\ 10^6$ m/sec (le $\frac{1}{200}$ de la vitesse de la lumière environ) et la température de Fermi correspondante est $T_F = 64\ 200$°K.

- f (E) = 0,99 quand $\exp \frac{E-\mu}{kT} = 0{,}01$ soit $E = E_1 = \mu - kT \text{ Log } 100 = \mu - 4{,}6kT$
- f (E) = 0,01 quand $\exp \frac{E-\mu}{kT} \approx 100$ soit $E = E_2 = \mu + kT \text{ Log } 100 = \mu + 4{,}6kT$.

La zone de variation importante de f (E) est bien de quelques kT autour de μ (résultat déjà signalé en 1a).

b. $C_e = \frac{\partial E}{\partial T}\text{total} = \mathcal{N}\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \mathcal{N}\frac{\pi^2}{2}\frac{k^2 T}{\mu_o} = \mathcal{N}\frac{\pi^2}{2}k\left(\frac{T}{T_F}\right)$,

d'où $C_e = 6{,}4.10^{-4}$ J/°K à 1°K et $C_e = 0{,}19$ J/°K à 300 °K.

La chaleur spécifique du réseau à ces mêmes températures est :

$$C_r = 1{,}7.10^{-4} \text{ J/°K (à 1°K) et } C_r = 3R \approx 25 \text{ J/°K (à 300°K)}.$$

La chaleur spécifique totale $(C_e + C_r)$ est de la forme $\gamma T + \alpha T^3$, le terme électronique l'emporte à 1°K, est comparable au terme du réseau dès 2°K, il devient négligeable devant ce dernier terme à haute température d'où la nécessité d'opérer à très basse température pour dégager expérimentalement la valeur de C_e du résultat global. En pratique on trace la droite $C/T = f(T^2)$ dont l'ordonnée à l'origine donne γ (voir Ex. n° 10).

• Exercice 9 : Energie de Fermi et dilatation thermique

Soit un échantillon de volume V comportant N électrons libres.

a) Etablir l'expression de l'énergie de Fermi à la température T, soit $E_F(T)$, en fonction de l'énergie de Fermi à 0 K. soit $E_F(0)$ en prenant en compte d'une part i) la conservation du nombre total d'électrons N et d'autre part ii) le coefficient de dilatation volumique α_v de cet échantillon.

b) Comparer numériquement le poids des corrections i) et ii) pour $\alpha_v \approx 15 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ et $T_F = 50\,000 K$.

c) Evaluer l'énergie moyenne d'un électron et la chaleur spécifique électronique correspondante. Remarque concernant l'influence de la dilatation thermique sur C_e.

(F1).

Solution :

a) La définition de $E_F(T)$ repose sur la conservation du nombre total d'électrons N, soit :

$$N = \int_0^\infty g(E)\, f(E)\, dE \text{ avec, à 3d, } g(E) = A.V.\sqrt{E} \text{ et } A = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}.$$

Or $V = V_o\,(1+\alpha_v T)$ soit en utilisant F_1 :

$$N/V_o = A(1+\alpha_v T)\left[\frac{2}{3}E_F^{3/2}(T) + \frac{(\pi k_B T)^2}{12}E_F^{-1/2}(T)\right];$$

La même formule appliquée à T = 0 K. donne :

$N/V_o = \frac{2A}{3}E_F^{3/2}(0)$ soit en identifiant les deux expressions après avoir pris $E_F^{-1/2}(T) \approx E_F^{-1/2}(0)$ — terme correctif — :

$$E_F(T) \approx E_F(0)\ [1+\alpha_v T]^{-2/3}\left[1 - \frac{(\pi k_B T)^2}{12 \cdot E_F^2(0)}\right].$$

Le premier terme, entre [ ], rend compte de la dilatation thermique. Sa variation, essentiellement en $-\frac{2}{3}\alpha_v T$, était prévisible car $E_F = (\hbar^2/2m)\,(3\pi^2 n)^{2/3}$ avec n = N/V. Or un acccroissement de volume de $\alpha_v T$ entraîne une décroissance de la densité électronique, n, dans les mêmes proportions, ce qui conduit à une décroissance relative de E_F en $-\frac{2}{3}\alpha_v T$, compte tenu de l'exposant 2/3 dans l'expression de E_F.

Le deuxième terme entre [ ] est celui, i), qui contribue normalement à la diminution du niveau de Fermi à volume constant : Ex. IV 8.

b) Quand T croît, les contributions i et ii, tendent, toutes deux, à une diminution de l'énergie de Fermi, mais leur poids diffère de façon significative. Pour un accroissement de 1K, le poids de la première est de l'ordre de -10^{-4} alors que le poids de la seconde est de l'ordre de -4.10^{-10}.

c) L'énergie totale du gaz d'électrons sera :

$$U_e = AV\int_0^{\infty} E^{3/2}\, f(E).dE = AV\left[\frac{2}{5}E_F^{\frac{5}{2}}(T) + \frac{(\pi k_B T)^2}{4}E_F^{\frac{1}{2}}\right].$$

En exprimant $E_F(T)$ en fonction de $E_F(0)$ puis en divisant par $N = \frac{2AV_0}{3}E_F^{3/2}(0)$, on obtient l'énergie moyenne d'un électron : $\bar{E}_e = \frac{3}{5}E_F(0)\,(1+\alpha_v T)^{-2/3}\left[1 + \frac{5}{12}\frac{(\pi k_B T)^2}{E_F^2}\right]$. On retrouve bien, pour T = 0, l'énergie moyenne d'un électron libre à trois dimensions soit, $(3/5)\,E_F$. Le terme habituel de la chaleur spécifique à volume constant d'un électron libre résulte de la dérivée par rapport à T du troisième terme, soit: $C_e = \frac{\partial \bar{E}_e}{\partial T} = \frac{\pi^2}{2}k_B\left(\frac{T}{T_F}\right)$, qui conduit à la loi de la forme $C_e = \gamma T$.

Comme en a), le terme en α_v décrit la diminution de E_F liée à la dilatation thermique. Sa dérivée par rapport à T conduit à l'introduction de termes de la forme $-\frac{2}{3}\alpha_v + \frac{10}{9}\alpha_v^2 T$.

Ramenée à un électron, la chaleur spécifique à pression constante devient : $C_e = -\frac{2}{5}\alpha_v k_B T_F + \frac{2}{3}\alpha_v^2 k_B T_F T + \frac{\pi^2}{2}k_B T/T_F$.

L'application numérique permet de constater que la contribution de la dilatation thermique au terme linéaire en T est 7, 6 fois supérieure au coefficient γ.

• Exercice 10 : Chaleur spécifique électronique du cuivre

Les mesures de la chaleur spécifique du cuivre à basse température donnent les résultats suivants :

$C_P = 3{,}53\,(10^{-4}\text{J mole}^{-1}\text{deg}^{-1})$ à 0.5K

$C_P = 7{,}41\,(10^{-4}\text{J mole}^{-1}\text{deg}^{-1})$ à 1K,

$C_P = 17{,}66\,(10^{-4}\text{J mole}^{-1}\text{deg}^{-1})$ à 2K.

En assimilant C_P à C_v, pouvez-vous en extraire la contribution électronique et comparer le résultat à celui donné par la théorie des électrons libres. Pouvez-vous de plus évaluer les températures de Debye θ_D et de Fermi T_F de Cu ainsi que la température T_0 pour laquelle les 2 contributions attendues ont le même poids. La densité atomique du cuivre (monovalent) est $N = 8{,}45\ 10^{28}\text{m}^{-1}$.

$(\mathcal{N}, k_B)$.

Solution :

A basse température, la chaleur spécifique des métaux est de la forme : $C = \gamma T + \alpha T^3$ dans laquelle le premier terme représente la contribution électronique (avec théoriquement $\gamma = [\pi^2/2T_F 0] \cdot k_B$ par électron libre) et le deuxième terme représente la contribution des vibrations atomiques (avec $\alpha = 12\pi^4 k_B/5\theta_D^3$ par oscillateur).

L'évaluation expérimentale de γ s'effectue en déterminant l'ordonnée à l'origine de la droite $C/T = f(T^2)$.

Ici, on peut se limiter aux 2 dernières valeurs de C pour résoudre aisément le système en γ et α puis vérifier que les résultats sont compatibles avec la première donnée expérimentale. On obtient $\gamma = 1{,}153\ 10^{-27}\ J.at^{-1} \cdot K^{-2}$ et $\alpha = 7{,}86\ 10^{-29}\ J.at^{-1} \cdot K^{-4}$.

Avec $E_F = 7eV$ soit $T_F = 81\,200$ K, la valeur théorique de γ est $0{,}838\ 10^{-27}\ J.at^{-1} \cdot K^{-2}$ et l'écart avec la valeur expérimentale se justifie par l'intervention d'une masse effective thermique des électrons telle que $m_e^x = 1{,}38 m_0$.

En identifiant la valeur expérimentale de α avec sa valeur théorique, on obtient : $\theta_D = 345K$.

Les deux contributions sont égales à la température T_0 telle que $T_0 = \sqrt{\gamma/\alpha} = 3{,}83K$.

• Exercice 11 : Densité des états électroniques à 1, 2 et 3 dimensions évaluée à partir de la formule générale

Dans un solide à 3 dimensions et à partir de la formule générale $g(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \iint \frac{dS_E}{|\overrightarrow{\nabla_k E}|}$, établir l'expression de la densité des états électroniques : α) des électrons libres, β) des électrons obéissant à la relation de dispersion isotrope $E = -E_o - 2\gamma \cos(\frac{ka}{2})$ avec $E_0, \gamma > 0$.

b) Après avoir établi l'expression générale correspondante pour un réseau à 2 dimensions, expliciter g (E) dans les hypothèses α et β.

c) Mêmes questions pour un réseau linéaire.

Solution :

a) L'expression générale donnant la densité des états électroniques g (E) est formellement semblable à celle donnant la densité des vibrations du réseau g (ν) au coefficient 2 près qui traduit la possibilité de mettre 2 électrons ($\uparrow\downarrow$) par cellule élémentaire de l'espace des k. Il suffit donc de reprendre la démarche déjà suivie dans l'exercice III-19 en explicitant $|\overrightarrow{\nabla_k E}| = \hbar \vec{v}_g$ dans les hypothèses suivantes :

α) les électrons sont libres : $E = \hbar^2 k^2/2m$ soit $|\overrightarrow{\nabla_k E}| = \hbar^2 k/m$.

β) les électrons sont liés : $E = -E_o - 2\gamma \cos(ka/2)$ soit $\left|\overrightarrow{\nabla_k E}\right| = \gamma a \sin\frac{ka}{2}$.

Compte tenu de l'isotropie qui permet de remplacer l'intégrale par la quantité $S_E / \left|\overrightarrow{\nabla_k E}\right|$, on obtient :

$$\alpha)\ g(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4\pi k^2}{\hbar^2 k/m} = \frac{V}{\pi^2} \cdot \frac{m^{3/2}}{\hbar} \cdot (2E)^{1/2}$$

$$\beta)\ g(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4\pi k^2}{\left|\gamma a \sin\frac{ka}{2}\right|} = \frac{4V}{\pi^2 a^3} \cdot \frac{\left(\arccos -\frac{E_0 + E}{2\gamma}\right)^2}{\gamma\left[1 - \left(\frac{E_0 + E}{2\gamma}\right)^2\right]^{1/2}}$$

avec $-E_0 - 2\gamma \leq E \leq -E_0 + 2\gamma$.

b) Comme dans l'exercice III-19, on constate qu'à 2 dimensions les surfaces de même énergie deviennent dans le plan des vecteurs d'ondes des lignes et g (E) obéit à :

$$g(E_0) = 2\left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 \int_{\ell(E = E_0)} \frac{d\ell_E}{\left|\overrightarrow{\nabla_k E}\right|}$$

ce qui donne dans le cas isotrope $g(E) = 2\left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 \cdot \frac{2\pi k}{\left|\overrightarrow{\nabla_k E}\right|}$,

soit: α) $g(E) = \frac{mL^2}{\pi\hbar^2} = \text{Cste}$.

β) $g(E) = \frac{2L^2}{\pi^2 a^2} \frac{\arccos -\frac{E_0 + E}{2\gamma}}{\gamma\left[1 - \left(\frac{E_0 + E}{2\gamma}\right)^2\right]^{1/2}}$, avec $-E_0 - 2\gamma \leq E \leq E_0 + 2\gamma$.

c) Enfin, à une dimension la ligne de même énergie se réduit à 2 pts (k et – k) et la densité d'état obéit alors à la relation générale :

$$g(E) = 2 \cdot \frac{2L}{2\pi} \frac{1}{|\nabla_k E|} \quad \text{d'où :}$$

$$\alpha)\quad g(E) = \frac{2L}{h\pi}\left(\frac{m}{2E}\right)^{1/2}.$$

$$\beta)\quad g(E) = \frac{2L}{\pi a} \frac{1}{\gamma\left[1 - \left(\frac{E_0 + E}{2\gamma}\right)^2\right]^{1/2}}.$$

Remarques

a) Les résultats obtenus aux questions $a_\alpha, b_\alpha, c_\alpha$ sont bien identiques aux évaluations effectuées par un autre procédé dans les exercices IV-13 et IV-14.

b) Chaque fois que $\left|\overrightarrow{\nabla_k E}\right| = 0$, on obtient g (E) = ∞, les points critiques correspondants coïncident avec des fortes concentrations électroniques — singularités de Van Hove —ce qui se produit en $E = -E_o - 2\gamma$ (k = 0) dans le cas particulier du modèle électrons liés (β) qui est proposé par l'énoncé.

L'allure schématique des courbes E = f (k) et g (E), qui correspondent sensiblement au réseau unidimensionnel, est représentée sur la figure 1 de l'exercice V 1.

- **Exercice 12 : Quelques propriétés physiques du lithium**

1°) Sachant que le lithium cristallise dans le système cubique de maille a = 3,48 Å , indiquer la nature de son réseau de Bravais (cubique simple, cubique centré ou cubique à faces centrées) compte tenu de la valeur de sa masse atomique (7) et de sa masse volumique 546 $kg.m^{-3}$.

2°) Sachant que les électrons de valence de ce métal (1 par atome) se comportent comme s'ils étaient libres, préciser la forme de sa surface de Fermi et l'expression littérale puis numérique de sa dimension caractéristique k_F.

3°) Comparer cette dernière dimension (k_F) à la distance d_m qui, dans l'espace réciproque, sépare l'origine de la face de la première zone de Brillouin la plus proche de l'origine (on évaluera d_m à partir de considérations géométriques simples sans avoir à représenter la 1ère zone de Brillouin).

4°) Quelle est l'énergie de Fermi du lithium E_F, sa température de Fermi T_F et la vitesse v_F des électrons libres les plus rapides.

5°) Sachant que la résistivité ρ du lithium est de l'ordre de 10^{-5} ohm.cm à la température ambiante, donner à cette température la valeur du temps de relaxation « τ » des électrons de conduction et le libre parcours moyen Λ de ces électrons.

6°) Evaluer la vitesse d'entraînement « v_e » que les électrons de conduction prennent sous l'action d'un champ électrique de 1 volt/m et la comparer avec la vitesse de Fermi v_F.

7°) A partir de la relation $K_e = \frac{1}{3} C_e v_F \Lambda$ (ou bien à l'aide de la loi de Widemann-Franz), évaluer la conductivité thermique K_e du lithium à la température ambiante (T = 300° K).

8°) Du point de vue de l'effet photoélectrique, les électrons libres considérés plus haut se comportent comme s'ils étaient enfermés dans une cuvette de potentiel dont la hauteur E_0 est égale à 6,7 eV (mesurée en prenant comme origine l'énergie des électrons ayant une vitesse nulle).

Quelle est l'énergie d'extraction Φ_0 du lithium et la valeur de la longueur d'onde λ_0 relative au seuil photoélectrique.

$(\hbar, m, k_B, e, \mathcal{N})$.

Solution :

1°) La masse d'un atome de lithium est $\frac{M \cdot A}{\mathcal{N}} = 1{,}166.10^{-26}$ kg et la masse contenue dans un cube d'arête « a » est $546 \times (3,48)^3 \cdot 10^{-30} \approx 2,3 \cdot 10^{-26}$ kg ; il y a donc 2 atomes par cube d'arête « a » : le lithium est cubique centré.

2°) Quand les électrons sont libres, la surface de Fermi est sphérique et k_F obéit à la relation $(4\pi/3)\,k_F^3 : (2\pi/L)^3 = N/2$ soit $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ avec $n = N/V = 4{,}7\ 10^{22}$ e/cm³;
$k_F = 1{,}11.10^8 \text{cm}^{-1}$.

3°) Le réseau réciproque d'un réseau cc est cfc, le nœud le plus proche de l'origine 0 dans l'espace réciproque est le nœud 110 distant de 0 de $2\pi\sqrt{2}/a$ d'où $d_m = \pi\sqrt{2}/a = 1{,}27.10^8 \text{cm}^{-1}$.

• $d_m > k_F$, la sphère de Fermi est bien entièrement contenue dans la première zone de Brillouin sans être en contact avec celle-ci. On peut retrouver ce résultat en considérant que la première réflexion autorisée que pourraient subir, à incidence normale, les électrons du métal est la réflexion 110 (h + k + 1 : pair); leur longueur d'onde serait alors égale à $\lambda = 2d_{110} = a/\sqrt{2}$ et le vecteur d'onde correspondant s'appuyant sur la première zone de Brillouin aurait pour module d_m , soit $d_m = \pi\sqrt{2}/a$.

4°) $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{2/3} \approx 4,72\,\text{eV}$,

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} = 54800^{\circ K}\ ,\ v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = 1\,300 \text{ km/sec.}$$

5°) $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$ soit $\tau = \frac{m}{ne^2}\cdot\frac{1}{\rho} = 0{,}76.10^{-14}$ sec

$$\Lambda = v_F\tau \approx 100\ \text{Å}.$$

6°) $\vec{j} = \sigma\vec{E} = -ne\vec{v_e}$, $v_e = 0{,}133$ cm/sec,

cette vitesse, organisée, est très petite vis-à-vis de la vitesse isotrope (de Fermi).

7°) La chaleur spécifique électronique d'un métal obéit à

$$C_e = \frac{\pi^2}{2} n k_B^2 \frac{T}{E_F} \text{ (cf. Ex. IV-8),}$$

d'où $K_e = \frac{1}{3} C_e v_F \Lambda = \frac{1}{3} C_e v_F^2 \tau = \frac{\pi^2 n k_B^2}{3m} T\tau$

et $K_e \cdot \rho = \frac{K_e}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 T$ (loi de Widemann-Franz),

$K_e = \frac{L}{\rho}T = 0{,}735$ Watt/cm degré.

8°) Voir figure 11.

$E_o = E_F + \Phi_o$, $\Phi_o \approx 3\text{eV}$, $\lambda_o = \frac{hc}{\Phi_o} = 4133$ Å .

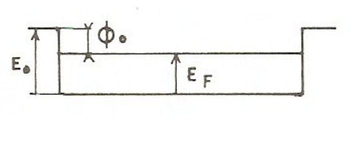


Fig. 11

• **Exercice 13 : Energie de Fermi, chaleur spécifique électronique et conductivité électrique d'un conducteur unidimensionnel**

Soit un réseau linéaire de N atomes identiques équidistants de « a » (*cf.* exercice III-11) L'élément considéré étant monovalent, un électron par atome peut se propager librement le long du réseau.

a) Rappeler la relation de dispersion E = f (k) de ces électrons libres et en déduire l'énergie $E_F(0)$ et la température $T_F(0)$ de Fermi de ce métal linéaire à 0°K.

Application numérique: a = 3 Å; $E_F(0)$ = ? (en eV).

b) Quelle est la densité des états électroniques g (E) dans l'espace des énergies. Exprimer le résultat en fonction de $E_F(0)$ et indiquer l'allure de la courbe correspondante.

Retrouver l'expression de $E_F(0)$ à 0°K à partir de g (E) et en déduire l'énergie moyenne $\bar{E}$ d'un électron de ce métal.

c) Préciser l'évolution de E_F en fonction de la température T $(T \ll T_F)$ et donner l'expression de l'énergie interne U_e du gaz d'électrons à la température T.

d) En déduire l'évolution en fonction de T de la chaleur spécifique électronique à volume constant $C_e(T)$.

Comparer le résultat obtenu à celui que l'on peut établir de façon approchée en considérant que lorsque le métal passe de 0°K à T°K seuls les électrons se trouvant au voisinage de l'énergie de Fermi et sur la profondeur $k_B T$ gagnent l'énergie $k_B T$.

e) Comparer les expressions exactes de $C_e(T)$ et $C_R(T)$ — chaleur spécifique du réseau à basse température: $C_R = (\pi^2/3) \cdot Nk_B\frac{T}{\theta_D}$ (cf. Ex. III. 11) — et préciser la valeur numérique du rapport C_e/C_R avec $\theta_D = 240$°K.

f) On considère désormais un métal constitué de rangées identiques parallèles à l'axe Ox et analogues à celle étudiée jusqu'ici. Dans le plan yOz la trace de ces rangées forme un réseau carré de côté « b ».

Evaluer la résistivité électrique ρ le long de l'axe Ox à partir des données numériques précédentes et en admettant que le libre parcours moyen des électrons le long de cet axe est tel que Λ = 10 a et b = 5 Å .

(Utiliser F2 ou F1 : R. de C. ; h, m, e, k_B)

Solution :

a) La relation de dispersion des électrons libres est: $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$; comme la densité d'états dans l'espace des k — g(k) — est constante, que la première zone de Brillouin contient N cellules et que

l'on peut mettre 2 électrons (↑↓) par cellule, le vecteur d'onde k_F et l'énergie de Fermi E_F sont tels que :

$$k_F = \frac{1}{2}\frac{\pi}{a} \; ; \; E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{4a^2} \text{ soit } E_F = 1{,}04 \text{ eV avec } a = 3 \text{ Å} .$$

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} = 12.000°K.$$

b) Pour les électrons, la densité des cellules dans l'espace des k est la même que celle des phonons dans le même espace, seules diffèrent les relations de dispersion respectives ce qui entraîne des densités d'états rapportées aux fréquences ou aux énergies différentes.

$$g(k) = \frac{Na}{2\pi} \text{ avec } -\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a} \text{ d'où } g(|k|) = 2g(k) \; ;$$

$$g(E)\,dE = 2g(|k|) \cdot dk, \; (2 \Rightarrow \uparrow\downarrow),$$

soit $$g(E) = 4 \cdot \frac{Na}{2\pi} \cdot \frac{dk}{dE} = 2\frac{Na}{\hbar\pi}\left(\frac{m}{2E}\right)^{1/2} = \frac{N}{2\,(E_F(0) \cdot E)^{1/2}}$$

(cf. résultat de l'exercice 11.c).

On peut retrouver l'énergie de Fermi à 0°K par la relation :

$$\int_0^{E_F(0)} g(E)\,dE = N \text{ soit } E_F(0) = \frac{\hbar^2\pi^2}{8ma^2}$$

et on obtient l'énergie moyenne $\bar{E}$ d'un électron dans ce métal linéaire par :

$$\bar{E} = \frac{\displaystyle\int_0^{E_F(0)} g(E) \cdot E \cdot dE}{\displaystyle\int_0^{E_F(0)} g(E) \cdot dE} = \frac{E_F(0)}{3}$$

c) A la température T, E_F est donné

par: $$\int_0^{\infty} g(E)\,f(E)\,dE = N \text{ avec } f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_BT}} + 1}$$

soit $$\frac{N}{2\,(E_F(0))^{1/2}} \cdot \int_0^{\infty} \frac{E^p\,dE}{e^{\gamma[(E/\chi)-1]} + 1} = N$$

avec $p = -\frac{1}{2}$, $\chi = E_F(T)$, $\gamma = \frac{E_F(T)}{k_BT}$ et en utilisant F2.

Comme $$I_{1/2} \approx [E_F(T)]^{1/2}\left(2 - \frac{\pi^2}{2 \cdot 6}\frac{k_B^2T^2}{E_F^2(T)} + \ldots\right),$$

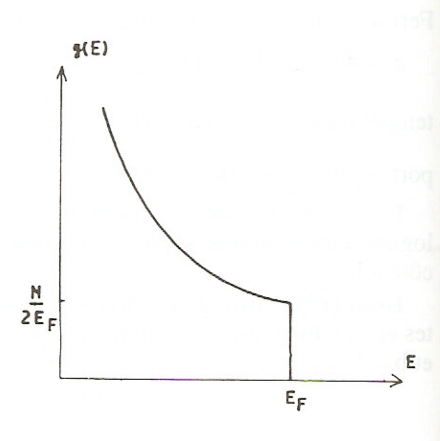


Fig. 12 : Evolution de g (E) pour un gaz unidimensionnel d'électrons libres.

on en déduit $\left[\frac{E_F(T)}{E_F(0)}\right]^{1/2}\left(1-\frac{\pi^2}{24}\frac{k_B^2T^2}{E_F^2(T)}\right)\approx 1$ soit $E_F(T) = E_F(0)\left[1+\frac{\pi^2}{12}\cdot\frac{T^2}{T_F^2(0)}\right]$

en substituant dans le terme correctif $E_F^2(T)$ par $E_F^2(0) = [k_B T_F(0)]^2$.

Ce résultat peut être obtenu plus directement à l'aide de F_1.

De la même façon, l'expression de l'énergie du gaz d'électrons correspond à

$$U_e = \int_0^\infty g(E)\cdot f(E)\cdot E\cdot dE$$

d'où (avec F2): $U_e = \frac{N}{2[E_F(0)]^{1/2}}\cdot\int_0^\infty \frac{E^{p+1}dE}{E^{\gamma[(E/\chi)-1]}+1}$. On en déduit

$$U_e = \frac{N}{2[E_F(0)]^{1/2}}\cdot E_F^{3/2}(T)\left[\frac{2}{3}+\frac{\pi^2}{12}\cdot\frac{(k_BT)^2}{E_F^2(T)}\right]$$

soit $$U_e = \frac{NE_F(0)}{3}\left[1+\frac{\pi^2}{4}\left(\frac{T}{T_F(0)}\right)^2\right],$$

compte tenu de l'évolution — précédemment calculée — de $E_F(T)$.

Le premier terme $\left(\frac{N}{3}E_F(0)\right)$ représente l'énergie interne du gaz d'électrons à 0°K.

d) $C_e = \left(\frac{\partial U_e}{\partial T}\right)_V = N\frac{\pi^2}{2}k_B\frac{T}{T_F(0)}$.

On aurait pu obtenir plus rapidement une expression approchée de ce résultat en considérant que seuls les n électrons au voisinage de l'énergie de Fermi E_F et sur la profondeur k_BT ($n \approx g(E_F)\cdot k_BT$) peuvent gagner l'énergie $k_B T$ quand le métal passé de 0°K à T°K; l'accroissement correspondant de l'énergie électronique aurait été :

$$\Delta U_e = \frac{N}{2E_F(0)}\cdot k_B^2T^2 \text{ et } C_e \approx \frac{\partial(\Delta U_e)}{\partial T} = Nk_B\frac{T}{T_F(0)},$$

ce qui correspond bien, au coefficient $\frac{\pi^2}{2}\approx 5$ près, à l'expression exacte.

e) A une dimension, la chaleur spécifique du réseau est aussi linéaire en T à basse température (*cf.* Ex. III 11). Le rapport $\frac{C_e}{C_R} = \frac{1}{2}\frac{\theta_D}{T_F}$ vaut numériquement 10^{-2} et est indépendant de T : on ne peut pas, expérimentalement, séparer ces 2 contributions en faisant varier T — contrairement à ce qui se passe à 3 dimensions, *cf.* Ex. 8 et 10, quand on relève la courbe $C/T = (\gamma+\alpha/T^2)$ —.

f) Mesurée le long de l'axe Ox la conductivité électrique obéit à la relation $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$ avec $\tau = \frac{\Lambda}{v_F} = \Lambda\left(\frac{m}{2E_F}\right)^{1/2}$.

Numériquement on obtient : $n = \frac{1}{75 \cdot A^3} = 1{,}33.10^{28} e/m^3$, $\tau \approx 5 \cdot 10^{-15}$ sec,

$\sigma = 1,8 \cdot 10^6 \Omega^{-1} m^{-1}$ soit $\rho = 55.10^{-6}\ \Omega$cm.

Note sur les conducteurs à une dimension

Certains complexes du platine tel que $K_2Pt(CN)_4Br_{0,3} \cdot 2,3\ H_2O$ offrent un bon exemple de conducteurs quasiment à une dimension car le recouvrement des orbitales d_{z^2} du métal (voir figure 13) confèrent à ces corps une bonne conductivité électrique le long des chaînes Pt - Pt alors qu'ils sont électriquement isolants perpendiculairement à ces chaînes.

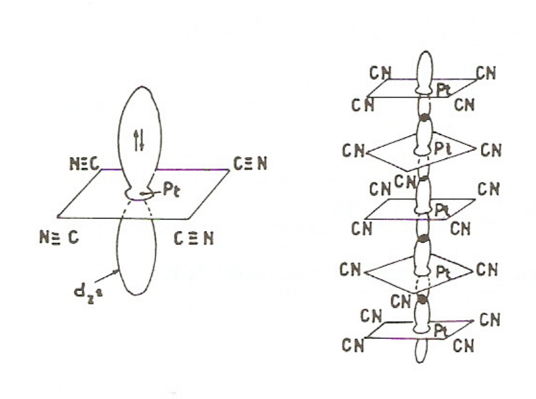


Fig. 13

La découverte de ce phénomène — Ganto, Heeger et coll. Solid State Communication 12 (1973) p.1125 — dans les dérivés équimoléculaires du tétracipanoquinodimenthane (TCNQ) et du tétrathiofulvalene (TTF) suscita de nombreuses recherches théoriques et expérimentales et le mécanisme des phénomènes observés stimula l'étude des effets dimensionnels (1 et 2 dimensions). Il va donc sans dire que le problème proposé, négligeant les interactions électrons phonons liées à l'effet Kohn et les distorsions de Peierls (présence d'une bande interdite au voisinage de l'énergie de Fermi, cf. Ex. V 4), n'a pas d'autre objectif que d'attirer l'attention sur ces composés intéressants (citons aussi les chaînes du type S—N—S—N—) sans prétendre à la description d'une réalité beaucoup plus complexe.

• Exercice 14 : Energie de Fermi et chaleur spécifique électronique d'un conducteur à 2 dimensions

Dans le plan xOy, on considère des atomes identiques distribués aux nœuds d'un réseau carré de côté « a » (*cf.* Exercices III-9 et III-18)

a) Représenter dans l'espace réciproque la première zone de Brillouin d'un tel réseau. Après avoir rappelé la relation de dispersion E = f (k) des électrons libres, préciser l'énergie (E_X puis E_M) des électrons dont le vecteur d'onde ($\overrightarrow{OX}$ puis $\overrightarrow{OM}$) s'appuyant sur la 1ère zone de Brillouin est dirigé successivement vers le nœud 10 (X) puis le nœud 11 (M).

Valeurs numériques de E_X et E_M quand a = 3 Å ?

b) A partir des conditions cycliques de Born-Von Karman prises sur la longueur L = Na suivant x et y de l'espace direct, évaluer dans l'espace réciproque, le nombre de cellules g (k) dk comprises,

entre les circonférences de rayons k + dk et k. En déduire la densité d'état g(E) d'un gaz bidimensionnel d'électrons libres.

c) Donner l'expression littérale puis la valeur numérique du vecteur d'onde $\vec{k}_F$, de la vitesse v_F, de l'énergie E_F et de la température de Fermi T_F du métal considéré en supposant qu'un électron par atome peut se mouvoir librement dans le plan (a = 3 Å). Quelle est l'énergie cinétique moyenne $\bar{E}$ d'un tel électron ? Représenter la « courbe » de Fermi sur le schéma demandé en a.

d) Etablir que, dans un réseau à 2 dimensions, l'énergie de Fermi ne varie pas avec la température T et en déduire les expressions de l'énergie U(T) et de la chaleur spécifique électronique $C_e(T)$ en fonction de T. Ne pouvait-on obtenir directement un ordre de grandeur de ce dernier résultat ?

e) Sachant que la chaleur spécifique à basse température associée aux vibrations des atomes dans le plan est de la forme $C_R = 28,8 N^2 k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2$ — voir exercice III-18 —, préciser à quelle température T_c la contribution des électrons à la chaleur spécifique totale est égale à celle des vibrations du réseau. Application numérique avec $\theta_D = 270°K$.

f) Comparer les résultats relatifs à g (E), $\bar{E}$ et $C_e(T)$ tels qu'ils ont été obtenus dans le présent exercice avec ceux que l'on peut déduire de l'étude d'un réseau linéaire — *cf.* exercice précédent — et d'un réseau à 3d.

(Utiliser F1 ou F2 ; e, m, h, k_B)

Solution :

a) Si $\vec{a}$ et $\vec{b}$ sont les vecteurs de base du réseau direct ($\vec{b} \perp \vec{a}$ et $|\vec{a}| = |\vec{b}| = a$), les vecteurs de base $\vec{A}$ et $\vec{B}$ du réseau réciproque sont ($\vec{A} \cdot \vec{a} = \vec{B} \cdot \vec{b} = 2\pi$ et $\vec{A} \cdot \vec{b} = \vec{B} \cdot \vec{a} = 0$) orthogonaux entre eux et de même module $\frac{2\pi}{a}$. Dans l'espace réciproque la médiatrice du segment 00 - 10 ainsi que les médiatrices des segments équivalent 00 - 01, 00 - $0\bar{1}$, 00 - $\bar{1}0$ délimitent un carré de côté $\frac{2\pi}{a}$ qui constitue la première zone de Brillouin — voir figure 14 et exercice III-9.

La relation de dispersion des électrons libres $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2)$ conduit aux valeurs suivantes : $E_X = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{a^2}$, $E_M = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{2\pi^2}{a^2}$ soit numériquement à $E_X = 4,23$ eV et $E_M = 8,45$ eV.

b) La densité d'états dans l'espace des vecteurs d'onde est la même que celle des phonons dans le même réseau (*cf.* Ex III 9 et 18), soit :

$$g(k) = \frac{2\pi k}{\left(\frac{2\pi}{Na}\right)^2} = \frac{N^2 a^2 k}{2\pi} = \frac{Sk}{2\pi}.$$

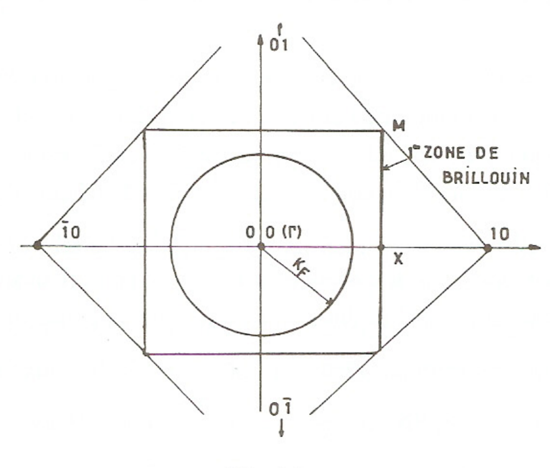


Fig. 14

Compte tenu de la relation de dispersion d'une part et de g(k)dk = g(E)dE d'autre part, on obtient $g(E) = \frac{N^2a^2}{\pi}\frac{m}{\hbar^2}$ = Cste, résultat qui prend en compte les 2 électrons par cellule.

c) Le corps ayant un électron libre par atome, on doit distribuer N^2 électrons dans $N^2/2$ cellules contenues dans le cercle de rayon k_F tel que :

$$\frac{\pi k_F^2}{\left(\frac{2\pi}{Na}\right)^2} = \frac{N^2}{2} \text{ soit } k_F = \frac{(2\pi)^{1/2}}{a} = 0,8\frac{\pi}{a} = 0{,}835\ \text{Å}^{-1}.$$

On peut retrouver ce résultat en considérant que, pour un métal monovalent, l'aire (le volume en 3d) de la surface de Fermi est égale à la moitié de l'aire de la première zone de Brillouin (volume en 3d) car la première ZB contient autant de cellules qu'il y a d'atomes dans le cristal (N^2) et que l'on peut mettre 2 électrons (↑↓) par cellule à l'intérieur de la SF d'où $\pi k_F^2 = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \cdot \frac{1}{2}$.

La vitesse de Fermi ($\hbar\vec{k}_F = m\vec{v}_F$), l'énergie de Fermi E_F et la température de Fermi T_F se déduisent immédiatement :

$$v_F = \frac{\hbar}{m} \cdot \frac{(2\pi)^{1/2}}{a},\ T_F = \frac{E_F}{k_B} \text{ avec } E_F = \frac{\hbar^2\pi}{ma^2}.$$

En tenant compte en outre de ce dernier résultat, on obtient $g(E) = \frac{N^2}{E_F}$ (que l'on aurait aussi pu déduire de $\int_0^{E_F} g(E) \cdot dE = N^2$).

Toujours à 0°K, l'expression de l'énergie moyenne est :

$$\bar{E} = \frac{\int_0^{E_F} g(E)\, EdE}{\int_0^{E_F} g(E)\, dE} = \frac{E_F}{2} \quad .$$

Les valeurs numériques demandées sont les suivantes :

$v_F = 967 \cdot 10^3$ m/sec $\approx 10^3$ km/sec,

$E_F = 2{,}7$ eV, $T_F = 31.300$°K

et la « circonférence » de Fermi est représentée sur la figure 14.

d) L'énergie de Fermi, E_F (T) à la température T, se déduit de

$$\int_0^\infty g(E) \cdot f(E)\, dE = N^2 \text{ avec } f(E) = \frac{1}{e^{(E - E_F)/k_B T} + 1} .$$

Or à 2 dimensions $g(E) = \dfrac{N^2}{E_F(0)}$ = cste et peut donc être sortie de l'intégrale, on obtient :

$$\frac{N^2}{E_F(0)} \int_0^\infty \frac{dE}{e^{\gamma(E/\chi) - 1} + 1} = N^2 \text{ avec } \chi = E_F(T) \text{ et } \gamma = \frac{E_F(T)}{k_B T} \approx \frac{T_F}{T} .$$

L'intégrale à résoudre à la forme F_2 en faisant p = 0, d'où

$$\frac{E_F(T)}{E_F(0)} = 1 + 0 \cdot \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 .$$

Dans un réseau à 2 dimensions, l'énergie de Fermi ne varie pas avec la température — voir NB —. L'énergie U_e (T) du gaz d'électrons obéit à la relation :

$$U_e = \int_0^\infty E \cdot g(E) \cdot f(E) \cdot dE = \frac{N^2}{E_F(0)} \int_0^\infty \frac{EdE}{e^{\gamma[(E/\chi) - 1]} + 1} ;$$

d'où $U_e = N^2 E_F(0) \left[\dfrac{1}{2} + \dfrac{\pi^2}{6}\left(\dfrac{T}{T_F}\right)^2\right]$. Dans cette expression le terme indépendant de T correspond à l'énergie des N^2 électrons à 0°K soit $N^2\bar{E} = \dfrac{N^2 E_F}{2}$.

La chaleur spécifique électronique C_e est donnée par :

$$C_e = \left(\frac{\partial U_e}{\partial T}\right)_V = \frac{N^2 \pi^2}{3} k_B \frac{T}{T_F} .$$

Si on considère que seuls les électrons ayant une énergie E comprise entre $E_F - k_B T$ et E_F gagnent l'énergie $k_B T$ quand le gaz d'électrons passe de 0°K à T°K, l'accroissement correspondant de l'énergie du gaz d'électrons est telle que $\Delta U_e \approx g(E_F)\, k_B T \cdot k_B T = \dfrac{N^2 k_B^2 T^2}{E_F}$.

L'ordre de grandeur de C_e sera alors : $C_e = \left(\dfrac{\partial(\Delta U_e)}{\partial T}\right)_V = 2N^2 k_B \dfrac{T}{T_F}$.

On retrouve bien « la linéarité » de C_e en fonction de T et seul le coefficient numérique (2 au lieu de 3, 3) est différent.

e) A basse température, la chaleur spécifique totale C_T est :

$$C_T = C_R + C_e = N^2 k_B \left[28,8\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 + 3,3\left(\frac{T}{T_F}\right)\right] = \alpha T^2 + \gamma T.$$

La contribution électronique sera égale à la contribution du réseau à la température $T_C = \gamma/\alpha = 0{,}27$°K.

Tableau I : PARAMETRES ESSENTIELS CARACTERISANT LE COMPORTEMENT DES ELECTRONS LIBRES DANS DES OBJETS A UNE, DEUX OU TROIS DIMENSIONS.

	1d	2d	3d
k_F	$\frac{\pi}{2} n_l = \frac{\pi z}{2a}$	$\sqrt{2\pi n_s} = \frac{\sqrt{2\pi z}}{a}$	$(3\pi^2 n_v)^{1/3} = \frac{(3\pi^2 z)^{1/3}}{a}$
E_F $\bar{E}$	$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{4} n_l^2$ $\frac{E_F}{3}$	$\frac{\hbar^2}{2m} 2\pi n_s$ $\frac{E_F}{2}$	$\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n_v)^{2/3}$ $\frac{3E_F}{5}$
g (E)	$\left(\frac{L}{\pi}\right)\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}(E)^{\frac{-1}{2}}$ $\frac{N}{2\sqrt{E_F}} \cdot (E)^{-1/2}$	$\left.\left(\frac{S}{2\pi}\right)\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)\right\vert_{cste}$ $\frac{N}{E_F}$	$\left(\frac{V}{2\pi}\right)\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{E}$ $\left(\frac{3N}{2E_F^{3/2}}\right)\sqrt{E}$
C_e (1e⁻ lib)	$\frac{\pi^2}{2} k_B\left(\frac{T}{T_F}\right)$	$\frac{\pi^2}{3} k_B\left(\frac{T}{T_F}\right)$	$\frac{\pi^2}{2} k_B\left(\frac{T}{T_F}\right)$

n_l, n_s et n_v sont les densités électroniques à 1, 2 et 3 d respect ; N et V représentent le nombre total d'électrons libres et le volume total.

Noter que la densité d'états g (E) est proportionnelle à $E^{-1/2}$, constante, proportionnelle à $E^{1/2}$ pour des réseaux respectivement à 1, 2 et 3 dimensions mais que, contrairement aux résultats correspondants établis pour les vibrations du réseau — cf. tableau de l'ex.III.18 — cela n'affecte pas la linéarité de la chaleur spécifique électronique en fonction de la température.

Au-delà de cette température, la contribution des phonons l'emporte sur la contribution électronique ; on peut déterminer expérimentalement les coefficients α et γ en relevant la courbe $C_T/T = f(T)$ qui est, à 2d, théoriquement une droite et dont l'ordonnée à l'origine donne γ.

f) Pour faciliter les comparaisons nous admettrons que le paramètre « a » est le même pour tous les réseaux considérés et nous supposerons que tous les corps étudiés ont z électrons libres par cellule élémentaire du réseau.

Les résultats obtenus dans le présent exercice et les exercices IV-8 et IV-13 permettent de dresser le tableau I (voir aussi le tableau présenté dans l'exercice IV.22 relatif au paramagnétisme des électrons libres à 1, 2 et 3d).

N.B. : L'expression $\dfrac{N^2}{E_F(0)}\displaystyle\int_0^{\infty}\frac{dE}{e^{(E-E_F)/k_BT}+1} = N^2$ peut s'intégrer directement et conduit au résultat exact :

$$E_F(0) = E_F(T) + k_BT \ \mathrm{Log}\,(e^{-E_F(T)/k_BT} + 1)$$

qui confirme l'insensibilité de E_F à la température pour les gaz d'électrons libres à deux dimensions.

• Exercice 14 bis : Les électrons π du graphite (Variante de l'exercice 14)

Le graphite est un cristal lamellaire dans lequel les atomes de carbone sont distribués (pour une couche donnée) aux sommets d'hexagones réguliers (de côté d = 1,42 Å) s'emboitant les uns dans les autres pour former une structure en nid d'abeille (voir Ex. n° I-17). Les électrons π du graphite, à raison d'un électron par atome, sont astreints à se déplacer entre les couches et peuvent donc être assimilés à un gaz d'électrons (que l'on supposera libres) à deux dimensions.

a) Quelle est la densité d'états g (E) ? Evaluer l'énergie de Fermi $E_F(0)$, la température de Fermi du graphite $T_F(0)$ et l'énergie moyenne $\bar{E}$ de ces électrons à 0°K en fonction de la densité électronique superficielle n_s. Valeurs numériques de $T_F(0)$ et $E_F(0)$?

b) Dans l'espace réciproque, représenter la circonférence de Fermi et la première zone de Brillouin. Y a-t-il intersection entre ces deux constructions ?

c) Après avoir montré que le niveau de Fermi ne varie pas avec la température, calculer l'énergie totale du gaz d'électrons à la température T ($T \ll T_F$) et en déduire la chaleur spécifique électronique C_e par mole. Application numérique pour C_e à la température ambiante.

(h, m, e, k_B)

◦ *Solution :*

a) $g(k) = \dfrac{LxLy}{2\pi}k$; $g(E) = \dfrac{LxLy}{\pi}\dfrac{m}{\hbar^2}$; $\displaystyle\int_0^{E_F(0)} g(E)\,dE = N$;

$E_F(0) = \dfrac{\hbar^2}{m}\cdot\pi\cdot\dfrac{N}{L_XL_Y}$ dans laquelle $\dfrac{N}{L_XL_Y} = n_s$ (densité électronique superficielle).

$$\text{Ici } n_s = \frac{2}{\text{surf. hexag.}} = \frac{4}{3\sqrt{3}d^2} = 38.\ 10^{18} \text{ elec/m}^2\ ;\ E_F(0) \approx 9\text{eV}\ ;$$

$T_F(0) \approx 10^5\,(°K)$, $\bar{E} = E_F/2$ (cf. Ex n°14).

b) Le graphite peut être considéré comme monovalent ($1e^-\pi$ par atome) mais il y a deux atomes (en position non équivalente) dans la maille d'ordre un du réseau direct. On doit donc distribuer deux électrons par maille élémentaire à raison de deux électrons ↑↓ par cellule. La surface limitée par la circonférence de Fermi est donc égale à celle de la première zone de Brillouin (et non plus égale à la moitié de celle-ci comme dans le cas d'éléments libérant $1e^-$ par motif cristallin). La circonférence de Fermi intercepte donc nécessairement la première zone de Brillouin ce que l'on peut vérifier numériquement en comparant $k_F = 1{,}545$ Å^{-1} à $|\vec{A}|/2 = 1{,}474$ Å^{-1}. En effet $|\vec{a}| = 2d\cos 30°$ $= 2{,}46$ Å et $\vec{a}\cdot\vec{A} = 2\pi = |\vec{A}|\cdot|\vec{a}|\cos 30°$ — voir Ex I 17 —.

On notera que cette construction laisse des places inoccupées près des sommets de l'hexagone et à l'intérieur de la première zone de Brillouin alors que des électrons peuplent des régions situées à l'extérieur de la première zone de Brillouin et le long des côtés de l'hexagone. La densité des trous (places inoccupées) est donc égale à celle des électrons.

En fait le potentiel cristallin modifie la relation de dispersion des électrons et la courbe de Fermi n'est pas circulaire. Une étude plus détaillée des électrons dans le graphite est traitée dans le Pb V.10.

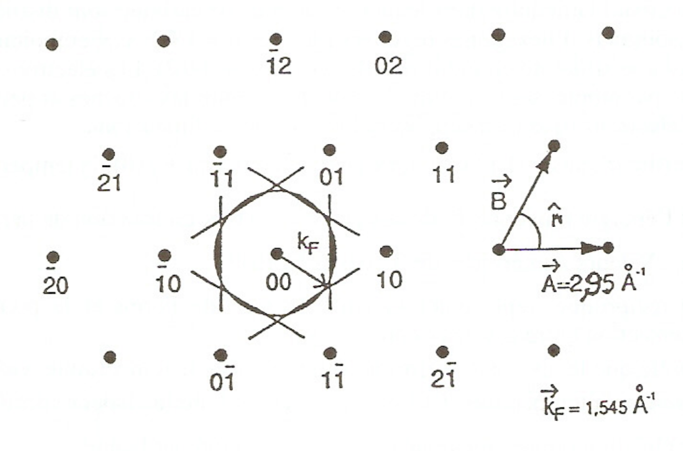


Fig. 15

c) (*cf.* Exercice n°14) :

$$E_F(0) = E_F(T) + k_B T \operatorname{Log}\left(e^{-E_F(T)/k_B T} + 1\right)$$

$$U_e = \mathcal{N}\cdot E_F(0)\cdot\left[\frac{1}{2} + \frac{\pi^2}{6}(T/T_F)^2\right]$$

$$C_e = \frac{\mathcal{N}\pi^2}{3} k_B (T/T_F) = 82 \cdot 10^{-2} J/deg.$$

(... Pb V10)

- **Exercice 14 ter : Vecteur d'onde et énergie de Fermi (à 0°K) de gaz d'électrons à 1, 2 et 3 dimensions. Comparaison avec l'énergie résiduelle des vibrations atomiques**

On considère N atomes d'un métal monovalent engagés successivement dans des édifices de longueur L (1d), de surface L^2 (2d), de volume L^3 (3d).

1°) Donner directement l'expression du vecteur d'onde de Fermi, k_F, dans chaque cas. Comparer k_F à k_D (vecteur d'onde de Debye relatif aux vibrations du réseau). Comparer la longueur (1d), la surface (2d) et le volume de la sphère (3d) de Fermi avec la longueur (1d) la surface (2d) et le volume (3d) occupés par la 1ère zone de Brillouin.

2°) Sachant que la densité d'états des électrons libres, g (E), à 1, 2 et 3d prend respectivement la forme $g(E) = B_1/\sqrt{E}$ — 1d —; $g(E) = B_2$ (constante) — 2d —; $g(E) = B_3\sqrt{E}$ — 3d — expliciter les constantes B_1, B_2 et B_3 en fonction de N et de l'énergie de Fermi E_F (que l'on pourrait déduire de la question 1). Exprimer en fonction de E_F l'énergie moyenne d'un électron libre $\bar{E}$ puis l'énergie totale, $U_e(0)$, des N électrons à 0°(K).

3°) Comparer cette énergie à l'énergie résiduelle de vibration $U_p(0)$ des atomes à la même température en exprimant le rapport $U_e(0)/U_p(0)$ en fonction des températures de Fermi T_F et de Debye θ_D (dans ce dernier cas on tiendra compte de ce que g (ν) pour les vibrations est de la forme $g(\nu) = A_1$, $A_2\nu$, $A_3\nu^2$ pour respectivement 1, 2 et 3d (voir Ex. III n°20 bis). Evaluer le rapport des accroissements d'énergie $\Delta U_e(T)/\Delta U_p(T)$ quand on passe de 0(K) à T(K) avec $T > \theta_D$ (pour $\Delta U_e(T)$ il s'agira d'une estimation et non de la valeur exacte).

Solution :

1°) A raison de 2 électrons (↑↓) par cellule de dimension(s) $\frac{2\pi}{L}\left(\frac{2\pi}{L} \cdot \frac{2\pi}{L}\right)$, on obtient :

— 1d : $2k_F = \frac{N}{2} \cdot \frac{2\pi}{L}$ soit $k_F = \pi N/2L$.

— 2d : $\pi k_F^2 = \frac{N}{2}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$ soit $k_F = \frac{\sqrt{N 2\pi}}{L}$.

— 3d : $\frac{4}{3}\pi k_F^3 = \frac{N}{2}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ soit $k_F = (3N\pi^2)^{1/3}/L$.

k_D est respectivement 2 fois, $(2)^{1/2}$ et $(2)^{1/3}$ fois plus grand car on ne met qu'un oscillateur par cellule (cf. Ex. III 20 bis).

Toujours pour cette même raison la longueur, la surface ou le volume occupés par les électrons sont deux fois plus petits que les grandeurs correspondantes relatives aux oscillateurs (Debye), ces dernières grandeurs correspondent respectivement à la longueur (1d) à la surface (2d) et au volume (3d) de la première zone de Brillouin — puisqu'elle contient N cellules —.

2°) $\int_0^{E_F} g(E)\,dE = N$ d'où $B_1 = N/2\,E_F^{\frac{1}{2}}$; $B_2 = N/E_F$; $B_3 = 3N/(2E_F^{3/2})$.

$\bar{E} = \int_0^{E_F} Eg(E)\,dE / \int_0^{E_F} g(E)\,dE$; $\bar{E}(1d) = E_F/3$; $\bar{E}(2d) = E_F/2$; $\bar{E}(3d) = 3E_F/5$.

3°) $U_e(0) = N\bar{E}$ soit $U_e(0)/U_p(0) = (4/9)(T_F/\theta_D)$ pour 1d; $T_F/3\theta_D$ pour 2d et $(8/15)(T_F/\theta_D)$ pour 3d.

Les expressions de $U_p(0)$ peuvent être déduites de k_D (évalué à la question 1) donc de $\nu_D = uk_D/2\pi$ et de $\theta_D\,(h\nu_D/k_B)$, en tenant ensuite compte de g (ν) — voir Ex. III n°20 bis qui s'inspire de la même démarche.

Comme $T_F \approx qq \cdot 10^4$ (K) et $\theta_D \approx qq \cdot 10^2$ (K), $U_e(0)$ l'emporte dans tous les cas sur $U_p(0)$.

En passant de 0 à T, ΔU_e est de l'ordre de (voir raisonnement Ex.IV n°13 d) $\Delta U_e \approx g(E_F) \cdot k_BT \cdot k_BT$ alors que $\Delta U_p = 3Nk_BT$ pour $T > \theta_D$.

$$\Delta U_e/\Delta U_p \approx T/6T_F \text{ (1d)}; \quad \approx T/3T_F \text{ (2d)}; \quad \approx T/2T_F \text{ (3d)}$$

Ce rapport, qui correspond (au facteur 1/2 près) au rapport des chaleurs spécifiques, montre que si l'énergie initiale des électrons est à 0°K bien supérieure à celle du réseau, son accroissement en fonction de T est bien plus faible.

• Exercice 15 : Tension superficielle des métaux

On considère un métal monovalent (1e/at.) cubique à faces centrées de maille a.

1°) Représenter la distribution des atomes sur les faces (100), (110) et (111) en admettant que l'atome au centre d'une face (100) est en contact avec ses 4 atomes voisins.

2°) Exprimer en fonction de a, la densité atomique volumique n_v (nb at./unité de volume) et les densités superficielles suivant les faces considérées soit $n_s(100)$, $n_s(110)$; $n_s(111)$.

3°) Rappeler les expressions générales donnant la densité d'états $g_V(E)$ et l'énergie de Fermi, E_{FV}, d'un gaz d'électrons (3d) en fonction de la densité électronique n_e .

Exprimer l'énergie moyenne d'un électron $\overline{E_V}$ en fonction de E_{FV} . Expliciter E_{FV} en fonction de « a ».

4°) On suppose que, sur l'épaisseur d'une monocouche atomique, les électrons des atomes superficiels se comportent comme un gaz d'électrons libres à deux dimensions.

Etablir l'expression générale de la densité d'état $g_S(E)$, de l'énergie de Fermi E_{FS} d'un tel gaz d'électrons en fonction de la densité électronique superficielle n_s (nb e⁻/unité surface) ; exprimer l'énergie moyenne $\bar{E}$ en fonction de E_{FS} .

5°) Expliciter, en fonction de a, l'énergie de Fermi de surface pour les faces (100), (110) et (111) soit respectivement $E_{FS}(100)$, $E_{FS}(110)$ et $E_{FS}(111)$. Classer E_{FV} et les différents E_{FS} par ordre d'énergie croissante (on aura intérêt à utiliser comme unité commune la quantité $\hbar^2\pi/ma^2$).

Représenter l'allure des différentes courbes g (E) en indiquant la position des différentes énergies E_F et $\bar{E}$.

6°) Pour des raisons thermodynamiques évidentes, l'énergie cinétique maximale, E_{FS}, des électrons superficiels est la même que celle, E_{FV}, des électrons en volume. En prenant cette valeur commune comme nouvelle origine, reprendre en la modifiant en conséquence l'illustration demandée à la question ci-dessus. Préciser (en unité $\hbar^2\pi/ma^2$) l'écart E_0 qui sépare le minimum des énergies superficielles (relatives aux 3 faces considérées) du minimum de l'énergie en volume.

7°) En déduire le décalage $\overline{\Delta E}$ entre l'énergie moyenne d'un électron superficiel et celle d'un électron en volume soit $\Delta\bar{E} = \bar{E}_s - \bar{E}_v$.

Expliciter ce décalage en fonction de a pour les faces considérées soit $\Delta\bar{E}(100)$, $\Delta\bar{E}(110)$ et $\Delta\bar{E}(111)$ (en unité $\hbar^2\pi/ma^2$).

Application numérique sur les valeurs de ΔE avec $\hbar^2/2m = 3{,}8$ eV Å^2 et a = 3,5 Å.

8°) En déduire une estimation de la tension superficielle σ (énergie par unité de surface : $\sigma = \Delta\bar{E}/S$) s'exerçant sur les différentes surfaces soit : σ (100), σ (110) et σ (111).

Application numérique (exprimer σ en J/m^2). Remarque.

Solution :

1°) Voir Fig. n°16

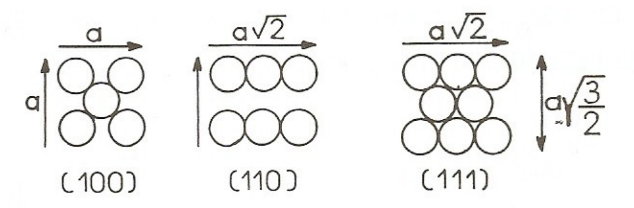


Fig. 16

2°) $n_V = 4/a^3$; $n_s(100) = 2/a^2$; $n_s(110) = \sqrt{2}/a^2$; $n_s(111) = 4/a^2\sqrt{3}$.

3°) $g_V(E) = \dfrac{L_xL_yL_z}{\pi^2}\dfrac{\sqrt{2m^3}}{\hbar^3}\sqrt{E}$; $E_{FV} = \dfrac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n_e)^{2/3}$;

$\bar{E} = \dfrac{3}{5}E_{FV}$; $E_{FV} = \dfrac{\hbar^2}{2m}\left(\dfrac{12\pi^2}{a^2}\right)^{2/3}$ car $n_V = n_e$.

4°) $g_s(E)\,dE = \dfrac{L_X L_Y}{\pi}\dfrac{m}{\hbar^2}$; $E_{FS} = \dfrac{\hbar^2}{2m}2\pi n_s$; $\bar{E} = E_{FS}/2$

5°) $E_{FS}(100) = \dfrac{\hbar^2}{m}\dfrac{2\pi}{a^2}$; $E_{FS}(110) = \dfrac{\hbar^2}{m}\dfrac{\pi\sqrt{2}}{a^2}$; $E_{FS}(111) = \dfrac{\hbar^2}{m}\dfrac{4\pi}{a^2\sqrt{3}}$.

$E_{FS}(110) < E_{FS}(100) < E_{FS}(111) < E_{FV}$ comme

$\sqrt{2} < 2 < \dfrac{4}{\sqrt{3}} \approx 2,31 < 3,84$

La représentation est donnée sur la Fig.17.

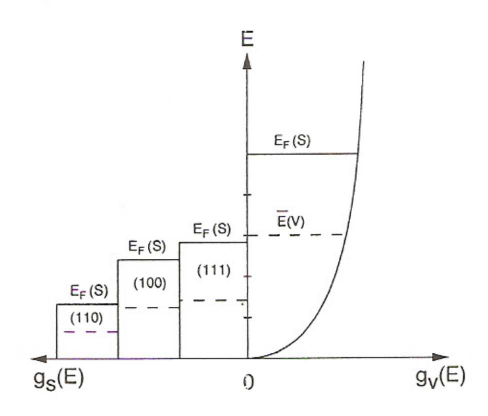


Fig. 17

6°) Voir Fig.18.

$E_0 = -E_{FS} + E_{FV}$; $E_0 = 1{,}53;\ 1{,}84;\ 2{,}43$ ($\hbar^2\pi/ma^2$ unité) respectivement pour $E_{FS}(111)$; $E_{FS}(100)$ et $E_{FS}(110)$.

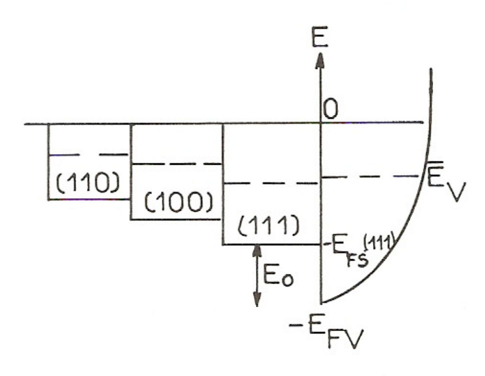


Fig. 18

7°) $\overline{\Delta E} = -(1/2)\,E_{FS} + (2/5)\,E_{FV}$ soit $\overline{\Delta E}$ (111) = – 0,114

$\overline{\Delta E}$ (100) = + 0,536 et $\overline{\Delta E}$ (110) = 0,83, le tout en unité $\hbar^2\pi/ma^2$ qui vaut 1,95 eV pour a = 3,5 Å.

$\overline{\Delta E}$ (111) = – 0,23 eV ; ΔE(100) = 1,05 eV ; $\overline{\Delta E}$ (110) = 1,62 eV

8°) $\sigma = n_S\overline{\Delta E}$; σ(111) = – 0,43 J/m^2 ; σ (100) = 2,7 J/m^2 ; σ (110) ≈ 3J/m^2. Il s'agit d'une contraction quand σ > 0, d'une dilatation latérale quand σ < 0.

Commentaire

Sous l'effet de ces tensions, les surfaces se modifient (elles se reconstruisent) afin de minimiser $\overline{\Delta E}$. La position des atomes sur une surface reconstruite est différente de celle qu'ils ont dans une surface idéale (imaginée dans ce problème).

On étudie expérimentalement cette reconstruction par diffraction d'électrons lents (voir Pb I n° 3 et n° 4 avec commentaire) ou par microscope tunnel (voir Pb IV n° 3). La surface reconstruite la plus célèbre est la reconstruction 7 x 7 de Si (111) — voir pour les notations Pb I n° 3 —.

Dans le traitement de l'énergie de surface on notera les analogies et les différences entre ce problème et le modèle de Breger et Zukovitski (Pb IV n° 1).

• Exercice 16 : Influence des impuretés et de la température sur la résistivité électrique des métaux : règle de Matthiessen

a) Un faisceau d'électrons de densité uniforme n et animés de la vitesse $\vec{v}$ frappe des centres diffusants sphériques de rayon r qui sont dilués de façon homogène dans une cible avec la densité n_s par unité de volume.

Après avoir évalué le nombre d'électrons qui frappent par seconde un centre diffusant donné, estimer la probabilité P_i de collision d'un électron donné avec un des centres diffusants et en déduire que cette probabilité est unitaire quand l'électron a parcouru la distance Λ (libre parcours moyen) avec $\Lambda = \dfrac{1}{\pi r^2 \cdot n_s}$

(Pour établir ce résultat on supposera que l'électron est une particule ponctuelle heurtant mécaniquement des sphères dures).

b) On considère maintenant un métal monovalent, le sodium, dans lequel on a introduit des impuretés avec la concentration c (c = densité des atomes d'impuretés / densité des atomes de sodium) et on admet que les électrons de conduction animés de la vitesse de Fermi v_F interagissent uniquement avec les impuretés suivant la loi établie à la question précédente : donner l'expression de la résistivité électrique ρ_i due aux impuretés.

Quelle est la valeur numérique de ρ_i quand la concentration des impuretés est de 1% et le rayon d'une impureté de l'ordre de 1Å ?

c) En fait, à cause de l'agitation thermique, les atomes de sodium se comportent aussi comme des cibles diffusantes sphériques ayant un rayon apparent « r_p ».

A partir de considérations élémentaires sur la probabilité de collision, montrer que la résistivité totale ρ_t d'un métal comportant des impuretés obéit à la règle de Matthiessen $\rho_t = \rho_i + \rho_p$ dans laquelle ρ_p représente la résistivité électrique liée uniquement à l'agitation thermique.

A la température ambiante (300°K) la résistivité du sodium pur étant égale à $4{,}3.10^{-8}\Omega$m, donner à cette même température la valeur numérique de la résistivité du sodium ayant 1% d'impuretés.

d) En admettant qu'à haute température ($T > \theta_D$) le rayon apparent « r_p » obéit sensiblement à la relation $r_p^2 \approx \bar{u}^2$ dans laquelle $\bar{u}^2$ représente le déplacement quadratique moyen d'un atome de métal, établir l'expression de ρ_p en fonction de T en considérant que chaque atome de Na se comporte classiquement comme un oscillateur harmonique spatial oscillant à la fréquence de Debye ν_D ($h\nu_D = k_B\theta_D$) ; comparer numériquement le résultat obtenu à la valeur expérimentale. Etablir l'expression du cofficient de température du sodium α (α obéit à la relation : $\alpha = \frac{1}{\rho}\frac{\partial\rho}{\partial T}$) et comparer la valeur numérique correspondante à la valeur expérimentale : $\alpha \approx 4 \cdot 10^{-3}$.

Pour le sodium, les données sont les suivantes :

$$M(\mathcal{N}) = 23\text{g.},\ \theta_D \approx 160°\text{ K},\ \ v_F = 1{,}07.\ 10^6\ \text{m/ sec}\ \ (e, m, k_B, h, \mathcal{N})$$

Solution :

a) Le nombre d'électrons qui frappent par seconde un centre diffusant donné est contenu dans un cylindre de longueur v et de surface de base πr^2 soit $n.v.\pi r^2$ (voir figure).

Le nombre total de chocs par seconde entre les électrons du faisceau et les centres diffusants sera : $n \cdot v \cdot \pi r^2 \times S \cdot v \cdot n_s$ (avec S surface de la section droite du faisceau); la probabilité de choc pour un électron du faisceau sera (par seconde) telle que

$$P_i = \pi r^2 \cdot v \cdot n_s,$$

le temps de relaxation τ entre 2 chocs est $\tau = 1/P_i = 1/\pi r^2 \cdot v \cdot n_s$ et le libre parcours moyen $\Lambda = v.\tau = 1/\pi r^2 n_s$ (dans laquelle πr^2 est la section efficace de diffusion).

b) $\rho_i = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{ne^2\tau} = \frac{m}{ne^2}(\pi r^2 \cdot v_F \cdot n_s)$, $\rho_i = \frac{\pi r^2 \cdot m v_F}{e^2} \cdot c$ avec $c = \frac{n_s}{n}$; le sodium étant monovalent, n représente simultanément la densité des électrons de conduction et celle des atomes de sodium.

• Pour une concentration en impuretés de 1% : $\rho_i = 1{,}2.\ 10^{-8}\ \Omega$m.

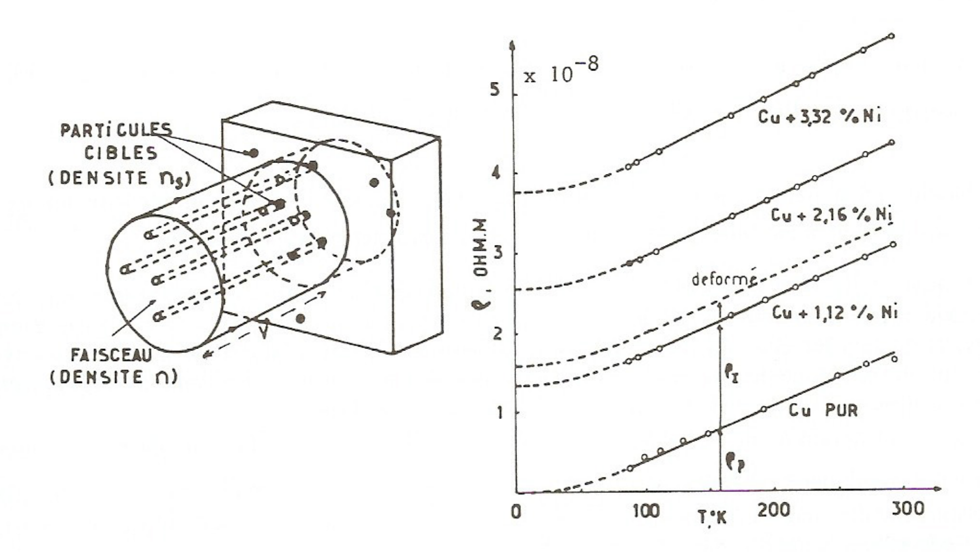


Fig. 19 Probabilité de choc (ou section efficace)

Fig. 20 Additivité des résistivités électriques. Influence de la température ρ_p et de l'addition des impuretés ρ_i.

c) Si on a affaire à 2 types de centres diffuseurs de section efficace σ_1 et σ_2, de densité n_1 et n_2 la probabilité de choc pour un électron est égale à la somme des probabilités soit $P = P_1 + P_2 = (\sigma_1 n_1 + \sigma_2 n_2)\,v = \frac{1}{\tau}$. En posant $\frac{1}{\tau_1} = \sigma_1 n_1 v$ et $\frac{1}{\tau_2} = \sigma_2 n_2 v$ le temps de relaxation τ est tel que $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}$ ce qui entraîne, en tenant compte de l'expression générale de ρ — $\rho = \frac{m}{ne^2\tau}$ —, l'additivité des résistivités : $\rho = \rho_1 + \rho_2$ (règle de Matthiessen).

Numériquement on constate que la résistivité due à une concentration d'impuretés de 1% est du même ordre de grandeur que la résistivité intrinsèque soit

$$\rho_t = \rho_i + \rho_p = 5{,}5.10^{-8}\,\Omega\text{m}\,.$$

d) Chaque atome de Na se comportant comme un oscillateur classique de masse M, de fréquence ν_D et dont l'énergie de vibration est de $3k_B T$; le déplacement quadratique moyen obéit alors à (voir aussi Ex. III 21 b) :

$$3k_B T = M\,(2\pi\nu_D)^2 \cdot \bar{u}^2 \quad \text{soit} \quad \bar{u}^2 = \frac{3\hbar^2 T}{M \cdot k_B \theta_D^2}$$

$$\text{et } \rho = \frac{m}{ne^2\tau} = \frac{m}{e^2}\pi\bar{u}^2 \cdot v_F = \frac{3\pi m v_F \cdot \hbar^2 T}{e^2 M \cdot k_B \theta_D^2}.$$

A haute température la résistivité électrique est linéaire en T et le coefficient de température α est égal à 1/T. En effet : $\rho = AT \quad \Delta\rho = A\Delta T$ et $\alpha = \frac{1}{\rho}\frac{\partial\rho}{\partial T} = T^{-1}$.

Numériquement on obtient $\rho_p = 7{,}9\ 10^{-8}\ \Omega m$ et $\alpha = 3{,}33.10^{-3}$ ce qui, compte tenu des approximations implicitement faites, est en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Commentaire : Les ondes électroniques se propageraient sans atténuation dans un réseau cristallin idéal (Λ peut atteindre plusieurs centimètres dans les métaux très purs et à très basse température) et ce sont les écarts à cet édifice idéal (atomes d'impuretés ou défauts du réseau) ainsi que l'agitation thermique des atomes — non nulle même à 0°K — qui, en diffusant les ondes électroniques, sont responsables de la résistivité électrique des métaux réels.

Le calcul rigoureux de la conductivité électrique d'un métal (hors du cadre du présent ouvrage) permet d'expliquer l'évolution de σ en T^{-5} à basse température en tenant compte du changement d'impulsion des ondes diffusées par les phonons (dont le déplacement quadratique moyen est évalué de la même façon que dans l'exercice III.21).

Malgré son caractère schématique, le présent exercice permet, dans les métaux, d'expliquer :

- L'additivité des résistivités partielles et l'influence des impuretés.
- La croissance linéaire (en fonction de T) de la résistivité à haute température ($T > \theta_D$).
- Le coefficient de température sensiblement égal à 1/T et indépendant du métal considéré ($\alpha \approx 3$ à $5\,10^{-3}$ pour la plupart des métaux usuels à l'exclusion des alliages spéciaux du type manganin $\alpha \approx 10^{-5}$).

Ces résultats, illustrés par la figure 20 (voir aussi Ex. 17 et 18) et qui peuvent être complétés par l'effet de taille étudié dans l'exercice 20, sont caractéristiques des métaux et diffèrent radicalement du comportement électrique des semiconducteurs (cf. V.)

• Exercice 17 : Influence de la densité des lacunes sur la résistivité des métaux

Selon Matthiessen, la résistivité ρ d'un métal obéit à la relation : $\rho = \rho_T + \rho_i$ dans laquelle ρ_T est uniquement fonction de la température et ρ_i dépend de la concentration des impuretés ou des lacunes. Or la concentration des lacunes c_l suit une loi de la forme : $c_l(T) = e^{-\frac{E_f}{k_B T}}$ avec E_f énergie de formation des lacunes.

On mesure la résistivité de deux fils d'or pur à 78 °K après avoir porté l'un (A_1) à $T_1 = 920$ °K et l'autre (A_2) à $T_2 = 1220$K puis trempé les deux à 78 °K (la trempe a pour effet de figer la concentration des lacunes).

La variation relative de résistivité est $\Delta\rho/\rho = 0{,}4\%$ pour A_1 et 9% pour A_2 en se référant à la valeur $\rho \approx \rho_T$ d'un échantillon n'ayant pas subi de traitement thermique.

Evaluer l'énergie de formation des lacunes, en eV, et leurs concentrations.

Solution :

$$\rho\,(78) \;=\; \rho_T\,;\quad \rho(78\,/\,T\,/\,78) = \rho_T + B\exp{-\left(\frac{E_f}{k_B T}\right)}$$

$$\Delta\rho\,(78/T/78)\,/\,\rho \;=\; B\exp{-\left(\frac{E_f}{k_B T}\right)}/\rho_T$$

d'où $$\mathrm{Ln}\frac{\Delta\rho\,(A_1)\,/\,\rho}{\Delta\rho\,(A_2)\,/\,\rho} \;=\; \ln\left(\frac{9}{0,41}\right) \;=\; -\frac{E_f}{k_B}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) \text{ soit}$$

$$E_f = 0{,}996\,\mathrm{eV}\,;c_l\,(78\,/\,920/\,78) = 3{,}5\;\;10^{-6}\;\;;\,c_l\,(78\,/\,1220\,/\,78) = 7{,}8\;\;10^{-5}$$

Cet exercice illustre l'influence du traitement thermique des métaux sur leur résistivité. On notera l'accroissement significatif de ρ pour une densité de lacunes relativement faible.

En métallurgie cette méthode électrique, simple à mettre en œuvre, permet d'évaluer E_f et c_l. Elle donne des résultats satisfaisants si les mesures sont faites à très basse température et si la concentration des lacunes n'est pas trop grande (sinon $\Delta\rho$ n'est plus proportionnel à c_l). Une autre approche expérimentale combine la mesure simultanée de la dilatation $(\Delta l/l)$ et du changement de paramètre cristallin $(\Delta a/a)$ (voir [20] pour plus de détails).

- **Exercice 18 : Influence de la nature des impuretés sur la résistivité**

A basse température et si on se réfère à la résistivité ρ d'un métal pur, l'addition des impuretés provoque un accroissement $\Delta\rho$ de cette résistivité qui est proportionnel au produit de la concentration, c_i des impuretés par le coefficient $(\Delta z)^2$ avec Δz = différence entre la valence de l'impureté et celle du métal hôte.

Evaluer la résistivité ρ d'échantillons de cuivre contenant respectivement :

a : $2\,10^{-3}$ at./at de In^{3+}; b : $5\,10^{-4}$ at./at de Sn^{4+}, c : 10^{-3} at./at de Sb^{5+}; d : une concentration de lacunes de 10^{-3}.

La résistivité du cuivre initialement pur est $\rho\,(Cu^+) = 10^{-10}\,\Omega\mathrm{m}$ et passe à $5\,10^{-10}\,\Omega\mathrm{m}$ quand il contient 10^{-3} at./at de cadmium Cd^{2+}.

Solution :

$$\Delta\rho \;=\; (\Delta z)^2 c_i A \;\text{ avec } A = 4\cdot 10^{-10}10^{3}\Omega\cdot\mathrm{m}$$

$$a : \rho\,(Cu + 2\,10^{-3}\;\;In) = 33\cdot 10^{-10}\Omega\cdot\mathrm{m}$$

$$b : \rho\,(Cu + 5\,10^{-4}\;\;Sn) = 19\cdot 10^{-10}\Omega\cdot\mathrm{m}$$

$$c : \rho\,(Cu +\; 10^{-3}\;\;Sb) = 65\cdot 10^{-10}\Omega\cdot\mathrm{m}$$

$$d : \rho\,(Cu +\; 10^{-3}\;\;\text{lac.}) = 5\cdot 10^{-10}\Omega\cdot\mathrm{m}$$

L'accroissement de la résistivité lié à l'addition d'impuretés est dû d'une part à la distorsion du réseau consécutif au changement de taille des atomes et d'autre part à l'interaction électrostatique des ions métalliques (diffusion de type Rutherford en z^2) ou les lacunes se comportent comme des ions – puisqu'un ion + est absent. Toutefois si le métal contient des impuretés magnétiques, (Fe, Ni), la résistance présente un minimum à basse température qui résulte de la diffusion des électrons par les moments magnétiques : c'est l'effet Kondo qui n'est pas pris en compte par la règle de Matthiessen.

Une conséquence de l'exercice réside dans le contrôle du degré de pureté d'un métal à partir de la mesure résistivité électrique résiduelle à très basse température (T < 20°K).

Cet exercice permet aussi de comprendre qualitativement pourquoi la résistivité de certains alliages du type Cu Zn par exemple peut être supérieure à celle des éléments constituants s'ils sont désordonnés [20]. Enoncé inspiré de [22].

• Exercice 19 : Une autre expression pour σ

Quand un gaz d'électrons est soumis à un champ électrique appliqué $\vec{E}$, chaque électron prend une vitesse d'entraînement $\vec{v}_e = -\dfrac{e\vec{E}\tau}{m}$, qui se combine avec sa vitesse naturelle. Des considérations géométriques permettent d'établir que la conductivité électrique, σ, peut prendre aussi la forme : $\sigma = \frac{1}{3}e^2 \cdot v_F^2 \cdot \tau \cdot g(E_F)$, avec v_F = vitesse de Fermi et $g(E_F)$ = densité d'états au niveau de Fermi et pour un volume unitaire.

a) Vérifier que l'expression proposée redonne bien l'expression classique de σ dans le cas d'un gaz d'électrons libres. Quels arguments physiques militent pour l'emploi de cette expression de préférence à l'expression classique? b) Pouvez-vous retrouver cette expression, au coefficient numérique, 1/3 près à l'aide d'une représentation du déplacement de la sphère de Fermi dans l'espace des vecteurs k.

Solution :

a) On a $g(E) = A\sqrt{E}$ avec $A = (1/2\pi^2)\,(2m/\hbar^2)^{3/2}$ pour un volume unitaire.

Donc d'une part, $g(E_F) = A\sqrt{E_F}$ et d'autre part $\int_0^{E_F} g(E)\,dE = n = (2/3)\,AE_F^{3/2}$.

En conséquence, $g(E_F) = (3/2)\,n/E_F$ et l'expression proposée redonne bien $\sigma = ne^2\tau/m$ en tenant compte de $(1/2)m\,v_F^2 = E_F$. Pourtant l'expression proposée est physiquement plus acceptable car sous l'action du champ électrique, le volume de Fermi s'est translatée d'une quantité de mouvement $\hbar\delta\bar{k}$ (ou $m\bar{v}_e$) égale à $-e\tau\bar{E}$ — la figure 21a accentue artificiellement ce déplacement 00′ qui est petit devant $\hbar k_F$ — et seuls les électrons au voisinage de l'énergie de Fermi et de densité $g(E_F)$ sont en fait impliqués dans le transport du courant (voir Fig 21b).

Si les 2 expressions conduisent aux mêmes résultats quand les électrons sont parfaitement libres, l'expression proposée permet d'expliquer les résultats expérimentaux observés sur des matériaux dont les électrons ne suivent plus strictement la théorie des électrons libres. Quand les électrons de conduction sont sensibles au potentiel cristallin, leur relation de dispersion n'est plus parabolique, la surface de Fermi n'est plus sphérique et la densité d'états au voisinage de E_F ne suit plus une loi en $\sqrt{E}$. C'est pratiquement le cas de tous les matériaux à l'exclusion des métaux alcalins. En particulier, l'expression proposée permet de rendre compte de la conductivité des métaux divalents pour lesquels les mesures de tension de Hall conduisent à une densité des porteurs qui diffèrent notablement de la valeur attendue : 2e par atome. Ainsi aussi une très forte densité d'états au niveau de Fermi pourrait expliquer les propriétés supraconductrices de certains oxydes de cuivre (*cf.* Ex. V 2 bis) et $g(E_F)$ intervient naturellement dans une expression plus élaborée de la chaleur spécifique électronique (*cf.* Ex. V 8).

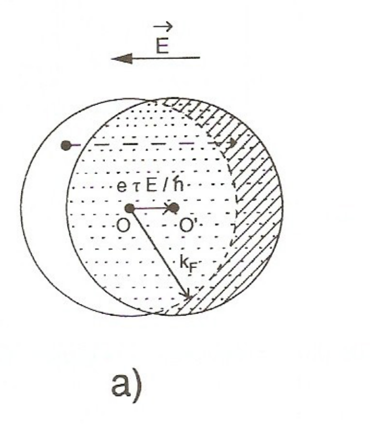
b) On peut retrouver l'expression proposée au coefficient 1/3 près, en considérant que la densité de courant, $\vec{j}$, correspond au déplacement de δn électrons passant de la partie blanche à la partie hachurée de la figure 21a : $\quad \vec{j} \cong \delta n.(-e).\, v_F$ avec $\delta n = g\,(k_F).\delta k$

où dk représente l'épaisseur moyenne de la zone désertée ($= eE\tau/\hbar$) et v_F la vitesse moyenne communiquée aux δn électrons.

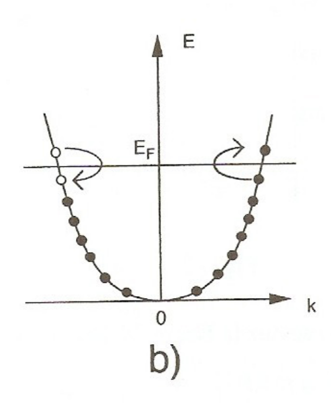
Or,

$$g\,(k_F) \;=\; g\,(E_F)\cdot(\partial E/\partial k)_{k\,=\,k_F} \text{ soit :}$$

$$\vec{j} \cong g\,(E_F)\cdot(\hbar^2 k_F/m)\cdot(eE\tau/\hbar)\cdot e v_F \text{ ce qui conduit à } \sigma \approx g\,(E_F)\, e^2 v_F^2 \tau\,.$$



a)



b)

Fig. 21

• Exercice 20 : Effet de taille : conductivité électrique des films métalliques

On considère un film métallique mince compris entre les plans de côté z = 0 et z = a dont l'épaisseur est inférieure ou égale au libre parcours moyen, λ_o, des électrons de conduction dans le métal massif ($a/\lambda_o \le 1$).

a) Evaluer le libre parcours moyen λ (z) d'un électron diffusé par un point, P, de côte « z » en supposant que la probabilité de diffusion dans un angle solide donné est isotrope. En admettant ensuite que la probabilité de diffusion est la même pour tous les points compris entre $0 \le z \le a$, montrer que le libre parcours moyen $\bar{\lambda}$ des électrons dans le film métallique obéit à la relation :

$$\bar{\lambda}/\lambda_0 = \frac{1}{2}k\,[\mathrm{Log}\,(1/k) + (3/2)] \quad \text{avec } k = a/\lambda_o \le 1.$$

b) Représenter schématiquement la courbe $\sigma/\sigma_o = f\,(\mathrm{Log}\,k)$, ($\sigma$ conductivité électrique du film mince, σ_o : celle du matériau massif).

Préciser numériquement la valeur de la résistance d'un ruban d'or pour les 2 épaisseurs successives suivantes : $a = \lambda_o$ et $a = \lambda_o/10$, la longueur du ruban « ℓ » étant égale à sa largeur b : « ℓ »,,b $\gg \lambda_0$.

On donne $\sigma_o\,(\mathrm{Au}) = 0,44 \cdot 10^6\,\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$, $\lambda_o\,(\mathrm{Au}) \approx 420\,\text{Å}$.

On rappelle que $\int x\,\mathrm{Log}\,x\,dx = \frac{x^2}{2}\mathrm{Log}\,x - \frac{x^2}{4}$.

◦ *Solution :*

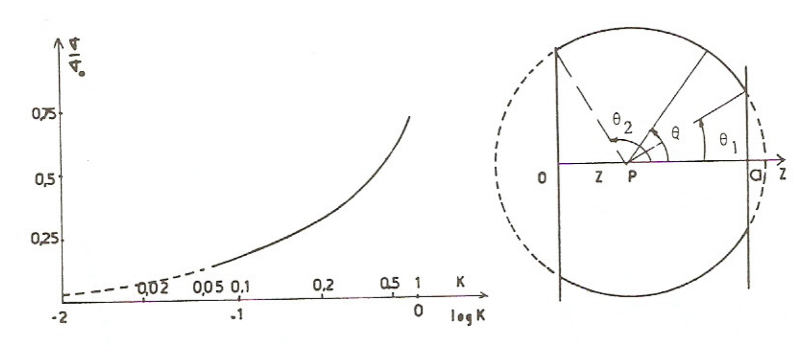


Fig. 22 Fig. 23

On constate sur la figure 22 que le libre parcours moyen dans les films minces n'est égal à λ_o que pour $\theta_1 \le \theta \le \theta_2$,

Par contre : $\lambda\,(\theta) = \dfrac{a-z}{\cos\theta}$ pour $0 \le \theta \le \theta_1$ avec $\cos\theta_1 = \dfrac{a-z}{\lambda_o}$

et $\lambda\,(\theta) = \dfrac{-z}{\cos\theta}$ pour $\theta_2 \le \theta \le \pi$ avec $\cos\theta_2 = \dfrac{-z}{\lambda_o}$.

La probabilité de diffusion dans 4π steradians étant unitaire, la probabilité de diffusion isotrope dans un angle solide $d\Omega$ est $P = \dfrac{d\Omega}{4\pi}$, et, en tenant compte de $d\Omega = 2\pi \sin\theta \, d\theta$ soit $P = \dfrac{1}{2}\sin \theta . d\theta$, d'où :

$$\bar{\lambda}(z) = \frac{1}{2}\left[\int_0^{\theta_1} (a-z) \cdot \mathrm{tg}\theta d\theta + \lambda_o \int_{\theta_1}^{\theta_2} \sin\theta \cdot d\theta - \int_{\theta_2}^{\pi} z \,\mathrm{tg}(\theta)\, d\theta\right]$$

soit $$\bar{\lambda}(z) = \frac{1}{2}\left[(z-a)\,\mathrm{Log}\frac{a-z}{\lambda_o} + a - z\mathrm{Log}\frac{z}{\lambda_o}\right].$$

En admettant ensuite que la probabilité de diffusion est la même pour tous les points compris entre $0 \leq z \leq a$, on obtient pour expression du libre parcours moyen dans le film :

$$\lambda = \frac{1}{a}\int_0^a \bar{\lambda}(z)\, dz = \frac{1}{2a}\left[\frac{a^2}{2} - a^2\mathrm{Log}\frac{a}{\lambda_o} + a^2\right]$$

d'où $$\frac{\lambda}{\lambda_o} = \frac{3a}{4\lambda_o} - \left(\frac{a}{2\lambda_o}\right)\mathrm{Log}\left(\frac{a}{\lambda_o}\right)$$

qui correspond bien, en posant $a/\lambda_o = k$, à l'expression proposée.

b) La conductivité électrique du ruban σ est tel que $\sigma = \dfrac{ne^2\tau}{m} = \dfrac{ne^2\lambda}{mv_F}$; elle ne diffère de celle du matériau massif σ_0 que par son libre parcours moyen limité par les parois du ruban, d'où :

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{k}{2}\left(\mathrm{Log}\frac{1}{k} + \frac{3}{2}\right).$$

L'allure de la courbe correspondante est représentée sur la fig. 23 en choisissant pour k une limite inférieure réaliste correspondant à des épaisseurs minimales de l'ordre de plusieurs distances interatomiques (condition nécessaire pour avoir des films continus et des surfaces assimilables à des plans).

Application numérique :

- $a = \lambda_0$: $k = 1$; $\dfrac{\sigma}{\sigma_0} = 0{,}75$ et R (Au, 420Å) = 0,70 Ω
- $a = \dfrac{\lambda_0}{10}$: $k = 0{,}1$; $\dfrac{\sigma}{\sigma_0} = 0{,}19$ et R (Au,42Å) = 2,8 Ω .

Commentaire :

L'énoncé de ce problème s'inspire d'un article de J.J Thomson publié en 1901 pour rendre compte d'un phénomène connu expérimentalement depuis *1898* à savoir que la *résistivité électrique* des films minces est plus grande que celle du matériau massif correspondant. Ce calcul classique peut être amélioré en utilisant l'équation de transport de Boltzmann et en supposant que les électrons peuvent subir partiellement une réflexion spéculaire sur les surfaces.

A ces effets de taille classiques s'ajoutent des effets quantiques qui se manifestent dans les semi-métaux et qui sont liés à la variation discrète de la composante : $k_z\left(k_z = n_z\dfrac{2\pi}{a}\right)$ du vecteur d'onde des électrons situés sur la surface de Fermi (voir aussi Ex IV.26).

On trouvera une description détaillée de l'ensemble de ces phénomènes et des techniques expérimentales correpondantes dans l'article de Larsen D.C. Physics of thin films 6 (1971) p. 81.

• Exercice 21 : Effet de peau anormal

Une onde électromagnétique plane se propageant suivant Oz avec la pulsation ω rencontre en $z = 0$ la surface Oxy d'un métal occupant le demi espace des z positifs.

a) A partir des équations de Maxwell et en négligeant le courant de déplacement, donner l'évolution du champ électrique $E_x(z)$ — polarisé rectilignement suivant x — dans le métal caractérisé par sa perméabilité magnétique μ_0 et sa conductivité électrique σ_0. En déduire l'expression de l'épaisseur de peau « δ_0 » (distance au bout de laquelle l'amplitude de l'onde incidente a décru de 1/e soit : $E(\delta_0) = E(0)\,e^{-1}$) en fonction de μ_0, σ_0 et ω. Donner ensuite l'expression de l'impédance de surface $Z = R + iX$ (définie par le rapport entre le champ électrique et le champ magnétique en $z = 0$, soit $E(0)/H(0)$) et rappeler l'expression classique de σ_0 d'abord en fonction de la densité électronique n et du temps de relaxation τ puis en fonction de n, v_F et ℓ_0 (v_F = vitesse des électrons sur la surface de Fermi et ℓ_0 = libre parcours moyen).

b) Quand la fréquence de l'onde croît jusqu'à f_0, l'épaisseur de peau diminue jusqu'à ce que δ_0 soit de l'ordre de grandeur de ℓ_0. Au delà de cette fréquence il n'est plus possible d'admettre que les n électrons se déplacent dans un champ électrique constant entre les collisions — comme l'expression classique de σ_0 rappelée ci-dessus le suppose implicitement —. On estime alors que le libre parcours moyen des n électrons est limité par la nouvelle valeur de l'épaisseur de peau δ'. Donner en fonction de σ_0, ℓ_0 et δ' la nouvelle expression de conductivité σ ($f \geq f_0$). En déduire l'expression δ' de l'épaisseur de peau anormale en fonction de μ_0, σ et ω puis de μ_0, σ_o, ℓ_0 et ω.

Quelle est l'expression correspondante de l'impédance de surface ?

c) En choisissant une échelle appropriée, représenter schématiquement l'évolution de $\delta = F(f)$ et $R = F(f)$ autour de la fréquence f_0.

Préciser dans le cas du cuivre à 300°K les valeurs numériques prises par « R » et λ_0 (longueur d'onde de l'onde électromagnétique incidente de fréquence f_0) avec : $\sigma = 6 \cdot 10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\ell_0 = 3.10^{-6}$ cm.

Solution :

a) Cette première question, relative à l'effet de peau normal, est traitée dans la plupart des manuels d'électromagnétique :

$$\overrightarrow{\text{rot}\vec{H}} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \cong \sigma_0 \vec{E}$$

$$\overrightarrow{\text{rot}\vec{E}} = -\partial \vec{B}/\partial t = -i\omega\mu_0 \vec{H} \quad \text{(en régime sinusoïdal)}$$

soit $$\overrightarrow{\text{rot}\,\overrightarrow{\text{rot}\vec{E}}} = -i\omega\mu_0\sigma_0\vec{E} = -\Delta\vec{E} + \overrightarrow{\text{grad}}(\text{div}\vec{E}) .$$

En coordonnées rectangulaires, on obtient, compte tenu de la polarisation de $\vec{E}$ suivant Ox :

$$\partial^2 E_x/\partial z^2 - i\omega\mu_0\sigma_0 E_x = \partial^2 E_x/\partial z^2 - (2i/\delta_0^2)\,E_x = 0 \text{ avec } \delta_0 = \left(\frac{2}{\omega\sigma_0\mu_0}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Or $\sqrt{i} = \dfrac{1+i}{\sqrt{2}}$ d'où — en ne retenant que la solution introduisant un affaiblissement — :

$$E_x(z,t) = E_x(0)\exp(-z/\delta_0)\exp i(\omega t - z/\delta_0)$$

et $$H_y = \frac{1}{i\omega\mu_0}\frac{\partial E_x}{\partial z} = \frac{1-i}{\omega\mu_0\delta_0}E^\circ{}_x \exp(-z/\delta_0)\exp i(\omega t - z/\delta_0)$$

soit $$Z = \frac{E_x(0)}{H_y(0)} = \frac{\omega\mu_0\delta_0}{1-i} = \frac{(1+i)\,\omega\mu_0\delta_0}{2} = (1+i)\left(\frac{\omega\mu_0}{2\sigma_0}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Enfin $\sigma_0 = \dfrac{ne^2\tau}{m} = \dfrac{ne^2\ell_0}{mv_F}$.

b) Quand le libre parcours moyen est limité à la longueur δ', on a : $\sigma = \dfrac{ne^2\delta'}{mv_F} = \sigma_0 \cdot \dfrac{\delta'}{\ell_0}$; par simple substitution de σ_0 par σ, l'épaisseur de peau anormale devient : $\delta' = \left(\dfrac{2}{\omega\mu_0\sigma}\right)^{1/2} = \left(\dfrac{2\ell_0}{\omega\mu_0\sigma_0\delta'}\right)^{1/2}$ soit $\delta' = \left(\dfrac{2\ell_0}{\omega\mu_0\sigma_0}\right)^{1/3}$.

De même $Z = (1+i)\left(\dfrac{\omega\mu_0\ell_0}{2\sigma_0\delta'}\right)^{1/2} = (1+i)\left(\dfrac{\omega^2\mu_0^2\ell_0}{4\sigma_0}\right)^{1/3}$.

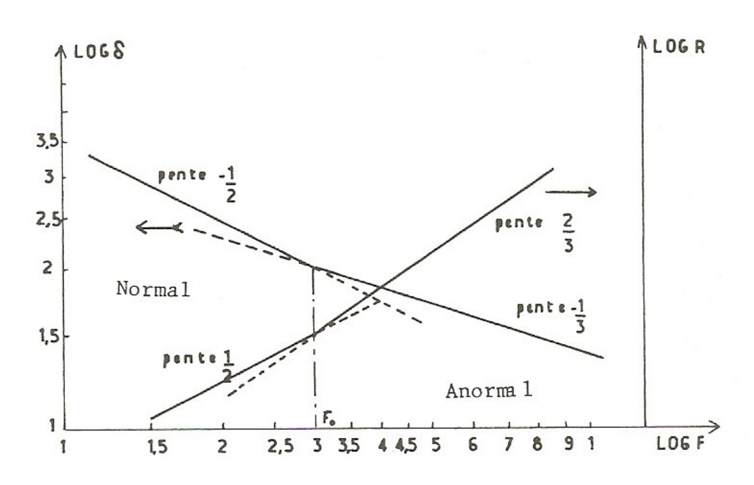


Fig. 24

c) L'évolution de δ et R en fonction de la fréquence f, de la forme :

$\delta = Af^{-1/2}$ $(f < f_0)$ et $\delta = Bf^{-1/3}$ $(f > f_0)$, d'une part

$R = Cf^{1/2}$ $(f < f_0)$ et $R = Df^{2/3}$ $(f > f_0)$ d'autre part est représentée schématiquement sur la figure 24, en adoptant des échelles logarithmiques.

Application numérique : à 300°K, $\ell_0 = \delta = 300$ Å, $\lambda o = \pi \ell_0{}^2 \sigma_0 (\mu_0/\varepsilon_0)^{1/2} = 64\ \mu m$,

$$R = \frac{1}{\sigma_0 \ell_0} = 0{,}55\ \Omega$$

Remarques :

Le problème proposé s'inspire de la démarche suivie par Pippard pour rendre compte qualitativement de l'effet de peau anormal avec toutefois des hypothèses physiques légèrement différentes — *cf.* Sondheimer E.H., *Advances in Physics* (1952) p. 1 —.

Cette démarche qui permet d'expliquer correctement l'évolution des paramètres essentiels (R et δ) en fonction de la fréquence, montre que l'effet de peau anormal se manifeste dans l'infrarouge $(\lambda < \lambda_0)$ pour les métaux ordinaires à la température ambiante mais peut intervenir dans le domaine des ondes centimétriques pour les métaux très purs à très basse température.

Physiquement la mesure de Z déduite de la mesure du coefficient de réflexion permet d'obtenir la quantité σ_0/ℓ_0 et donc d'évaluer le nombre n d'électrons participant à la conduction. On peut aussi mettre en évidence des effets d'anisotropie sur des monocristaux.

• Exercice 22 : Paramagnétisme (de Pauli) des électrons libres à 1,2 et 3 dimensions

On considère N électrons libres occupant un volume unitaire et placés dans une induction magnétique $\vec{B}$ dirigée suivant l'axe Oz. Chaque électron possède un moment magnétique $\vec{\mu}$ proportionnel à son spin et dont la projection sur Oz ne peut prendre que deux valeurs : $+\mu_B$ et $-\mu_B$ ($\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$: magnéton de Bohr).

a) Donner l'expression de l'énergie totale E des électrons qui, ayant une énergie cinétique E_C, ont leur moment magnétique respectivement parallèle puis anti-parallèle $\vec{B}$. Donner l'expression de l'aimantation par unité de volume $\vec{M}$ de l'échantillon en fonction des nombres $N_\uparrow$ et $N_\downarrow$ d'électrons ayant $\vec{\mu}$ respectivement parallèle puis antiparallèle $\vec{B}$. En déduire l'expression de la susceptibilité paramagnétique χ de l'échantillon.

b) *3d, 0 °K :* Après avoir rappelé l'expression de la densité d'états des électrons libres à 3d et en s'inspirant de la figure 25, donner sous forme d'intégrale les expressions de $N\uparrow$ et $N\downarrow$. En déduire l'expression de la susceptibilité χ en fonction de N (densité électronique), μ_B, μ_0 (perméabilité magnétique du vide) et T_F (température de Fermi).

On se placera dans l'hypothèse toujours satisfaite où $\mu_B B \ll E_F$ et on aura vérifié au préalable que E_F ne dépend pratiquement pas de $\vec{B}$.

c) *2d, 0 °K :* En suivant la même démarche, évaluer la susceptibilité χ d'un cristal lamellaire dans lequel les électrons libres sont astreints à se déplacer dans le plan des couches.

d) *1d, 0 °K :* Même question qu'en b) en supposant que les électrons sont astreints à se déplacer le long des rangées conductrices parallèles entre elles.

e) *3d, T°°K :* Après avoir pris en compte la fonction de distribution de Fermi f(E) dans les expressions intégrales donnant $N_\uparrow$ et $N_\downarrow$ et après avoir évalué E_F en fonction de la température absolue T, donner l'évolution de $\chi(T)$ en fonction de $\chi(0)$, T et $T_F(0)$.

Fig. 25

f) *2d, T°°K :* Reprendre la question précédente en l'appliquant à un cristal lamellaire.

g) *1d, T°°K :* Même question qu'en e) appliquée à un conducteur unidimensionnel.

h) *Application numérique* : Après avoir présenté un tableau récapitulant les principaux résultats, évaluer numériquement $\chi(0)$ à 3d avec $N = 10^{22}\,\text{cm}^{-3}$ et $\mu_B = 0,927 \cdot 10^{-23}\,\text{Am}^2$.

Dans les questions e, f et g on utilisera la formule F1.

(μ_o, $\hbar$, m, e)

Solution :

Signalons les 2 premières questions du présent problème sont traitées en détail dans la plupart des manuels — cf. 15b. p.518 — et que le moment magnétique d'un électron est opposé à son spin car $\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{S}$ avec $g \approx 2$.

a) L'énergie d'un électron de moment magnétique $\vec{\mu}$ placé dans l'induction $\vec{B}$ est $W_m = -\vec{\mu}\,\vec{B}$

l'énergie totale E d'un électron libre est donc →

$$E = E_c - \mu_B B \quad (\vec{\mu}\uparrow \; \vec{B}\uparrow)$$

$$E = E_c + \mu_B B \quad (\vec{\mu}\downarrow \; \vec{B}\uparrow)$$

L'aimantation (par unité de volume) de l'échantillon est telle que :

$$M = N_\uparrow(\mu_B) + N_\downarrow(-\mu_B) = (N_\uparrow - N_\downarrow)\,\mu_B$$

et la susceptibilité paramagnétique χ correspond à : $\vec{M} = \chi\vec{H} = (\chi B)/\mu_O$ soit :

$$\chi = \frac{M\mu_0}{B} = (N_\uparrow - N_\downarrow)\,\mu_o\mu_B/B.$$

La suite du problème se réduit donc à l'évaluation de la différence de population $N_\uparrow - N_\downarrow$.

b) Comme l'indique la figure 25 l'application d'une induction magnétique a pour effet d'augmenter la population des électrons qui ont $\vec{\mu}$ parallèle à $\vec{B}$ au détriment des autres, le niveau de Fermi restant commun aux deux types de population.

A 0 °K, on a : $N_\uparrow = \int_{-\mu_B B}^{E_F} g(E+\mu_B B)\,dE$ et $N_\downarrow = \int_{\mu_B B}^{E_F} g(E-\mu_B B)\,dE$ avec (à 3 dimensions) — *cf.* exercice IV-8 et IV-11 :

$$g(E) = \alpha E^{1/2} \text{ et } \alpha = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}$$

(Noter la suppression du coefficient g(2) qui dans l'exercice 8 provenait des 2 orientations du spin).

Après intégration, on obtient : $N_\uparrow = \frac{2}{3}\alpha(E_F+\mu_B B)^{3/2}$, $N_\downarrow = \frac{2}{3}\alpha(E_F-\mu_B B)^{3/2}$.

L'évaluation de $N = N_\uparrow + N_\downarrow$ permet de déterminer E_F :

$$N \approx \frac{4}{3}\alpha E_F^{3/2}\left(1+\frac{3}{8}\frac{\mu_B^2 B^2}{E_F^2}\right) \approx \frac{4}{3}\alpha E_F^{3/2}$$

et la différence $N_\uparrow - N_\downarrow = 2\alpha E_F^{3/2}\cdot\frac{\mu_B B}{E_F} = \frac{3N\mu_B B}{2E_F}$ d'où $\chi(3d, 0°K) = \frac{3}{2}\frac{N\mu_0\mu_B^2}{E_F}$.

c) A 2d : g (E) = Cste — *cf.* IV.14 : $N_\uparrow = C(E_F+\mu_B B)$, $N_\downarrow = C(E_F-\mu_B B)$,

d'où $N = 2CE_F$ et $N_\uparrow - N_\downarrow = 2C\mu_B B$ soit $\chi(2d, 0°K) = \frac{N\mu_0\mu_B^2}{E_F}$.

d) A une dimension : $g(E) = \beta E^{-1/2}$ — *cf.* Ex. IV. 14.,

$N_\uparrow = 2\beta(E_F+\mu_B B)^{1/2}$, $N_\downarrow = 2\beta(E_F-\mu_B B)$; $N = N_\uparrow + N_\downarrow = 4\beta E_F^{1/2}\left(1-\frac{3}{8}\frac{\mu_B^2 B^2}{E_F^2}\right) \approx 4\beta E_F^{1/2}$

$N_\uparrow - N_\downarrow = 2\beta\frac{\mu_B B}{E_F^{1/2}} = \frac{N}{2}\frac{\mu_B B}{E_F}$ soit $\chi(1d, 0°K) = \frac{N}{2}\frac{\mu_0\mu_B^2}{E_F}$.

e) Si désormais on tient compte de l'influence de la température, on doit évaluer respectivement $N_\uparrow$ et $N_\downarrow$ à partir des intégrales suivantes :

$$N_\uparrow = \int_{-\mu_B B}^{\infty} f(E+\mu_B B)\,g(E+\mu_B B)\,dE \quad \text{et} \quad N_\downarrow = \int_{\mu_B B}^{\infty} f(E-\mu_B B)\,g(E-\mu_B B)\,dE.$$

Comme précédemment, on déduira $E_F(T)$ de l'évaluation de $N = N_\uparrow + N_\downarrow$ et on portera le résultat obtenu dans $N_\uparrow - N_\downarrow$.

Compte tenu du développement limité proposé, F_1, les résultats sont les suivants :

$$N_\uparrow = \frac{2}{3}\alpha(E_F+\mu_B B)^{3/2} + \frac{(\pi k_B T)^2}{6}\frac{1}{2}\alpha(E_F+\mu_B B)^{-1/2},$$

$$N_\downarrow = \frac{2}{3}\alpha(E_F-\mu_B B)^{3/2} + \frac{(\pi k_B T)^2}{6}\frac{1}{2}\alpha(E_F-\mu_B B)^{-1/2},$$

ce qui permet de retrouver l'évolution de E_F en fonction de la température — *cf.* Ex. 8 — :

$E_F(T) \approx E_F(0)\left[1 - \frac{(\pi k_B T)^2}{12E_F^2(0)} + \dots\right]$ que l'on peut déduire de :

$$N = N_\uparrow + N_\downarrow = \frac{4}{3}\alpha E_F^{3/2}(T) + \frac{(\pi k_B T)^2}{6}\alpha E_F^{-1/2} = \frac{4}{3}\alpha E_F^{3/2}(0) .$$

D'autre part, $N_\uparrow - N_\downarrow = 2\alpha\mu_B B E_F^{1/2}(T) - \frac{(\pi k_B T)^2}{12}\alpha E_F^{-3/2}\mu_B B$

$$= 2\alpha\mu_B B E_F^{1/2}(0)\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \dots\right]$$

d'où $\chi(3d, T°) = \chi(3d, 0°K)\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right]$.

f) A deux dimensions, comme g (E) = cste, $N_\uparrow$ et $N_\downarrow$ se réduisent à

$$N_\uparrow = C\,[E_F(T) + \mu_B B] \text{ et } N_\downarrow = C\,[E_F(T) - \mu_B B] ,$$

d'où $N = 2CE_F(T) = 2CE_F(0)$ et $\chi(2d, T°K) = \chi(2d, 0°K)$.

A deux dimensions ni l'énergie de Fermi ni la susceptibilité magnétique des électrons libres ne sont affectées — aux termes en $(T/T_F)^4$ près —par la température.

g) Compte tenu de l'expression de la densité d'états $g(E) = \beta E^{-1/2}$, les expressions développées de $N_\uparrow$ et $N_\downarrow$ à 1 d sont les suivantes :

$$N_\uparrow = 2\beta\,[E_F(T) + \mu_B B]^{1/2} - \frac{1}{2}\beta\,[E_F + \mu_B B]^{-3/2}\frac{(\pi k_B T)^2}{6} ,$$

$$N_\downarrow = 2\beta\,[E_F(T) - \mu_B B]^{1/2} - \frac{1}{2}\beta\,[E_F - \mu_B B]^{-3/2}\frac{(\pi k_B T)^2}{6} ,$$

soit $N \approx 4\beta E_F^{1/2}(T) - \frac{(\pi k_B T)^2}{6}\beta E_F^{-3/2}(0) = \beta E_F^{1/2}(0)$ d'où

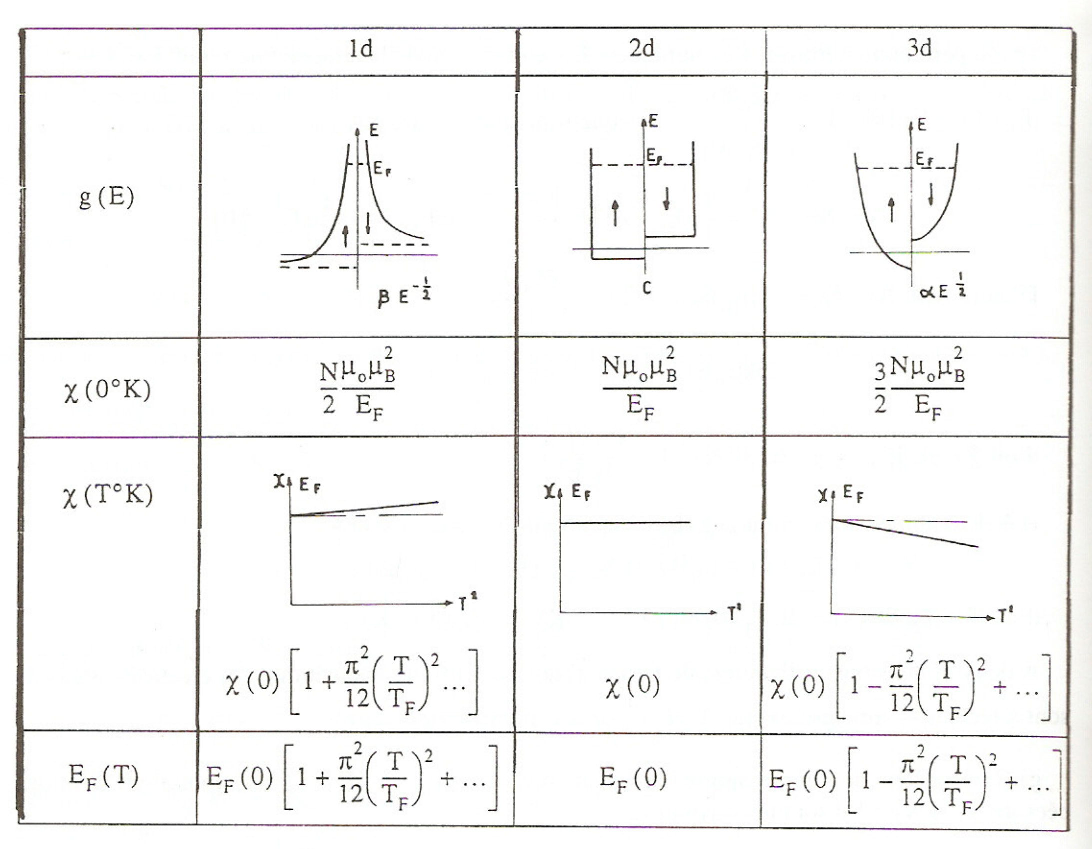
$$E_F(T) = E_F(0)\left[1 + \frac{(\pi k_B T)^2}{12E_F^2(0)} + \dots\right],$$

$$N_\uparrow - N_\downarrow = 2\beta\frac{\mu_B B}{E_F^{1/2}(T)} + \frac{3}{12}\frac{(\pi k_B T)^2}{E_F^{5/2}(0)}\cdot\mu_B B = \frac{2\beta\mu_B B}{E_F^{1/2}(0)}\left[1 - \frac{\pi^2}{24}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \frac{3\pi^2}{24}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \dots\right]$$

soit au total $\chi(1d, T) = \chi(1d, 0°K)\left[1 + \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \dots\right]$.

Application numérique: $N = 10^{28}\,m^{-3}$, $E_F = 2{,}44\ 10^{-19}$ joule = 1,525eV, $\chi(0°K) = 6{,}6\cdot 10^{-6}$.

Le tableau résume les principaux résultats relatifs au paramagnétisme des électrons libres (appelé aussi paramagnétisme de Pauli) dans les objets à 1, 2 et 3 dimensions. Par rapport au paramagnétisme atomique (Brillouin ou Langevin) où $\chi = C/T$, on notera, ici, la relative insensibilité de χ en fonction de T puisque, comme E_F, l'influence de la température induit un terme correctif en



	1d	2d	3d
g (E)			
χ (0°K)	$\frac{N}{2}\frac{\mu_o\mu_B^2}{E_F}$	$\frac{N\mu_o\mu_B^2}{E_F}$	$\frac{3}{2}\frac{N\mu_o\mu_B^2}{E_F}$
χ (T°K)	$\chi(0)\left[1+\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \dots\right]$	$\chi(0)$	$\chi(0)\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \dots\right]$
$E_F(T)$	$E_F(0)\left[1+\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \dots\right]$	$E_F(0)$	$E_F(0)\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \dots\right]$

$(T / T_F)^2$ dont le poids est à l'ambiante de l'ordre de 10^{-4} par rapport à l'unité pour les systèmes à 1 et 3d.

• Exercice 23 : Effet Hall quantique

On considère un échantillon parallélipipédique (L_x, L_y, c) soumis à une induction B (suivant z) et dans lequel circule le courant I_x (suivant x) pendant que l'on mesure la tension de Hall V_y (suivant y).

1°) Exprimer le rapport V_y/I_x en fonction de la densité volumique n_V des électrons libres assurant la conductivité électrique, de B et de l'épaisseur c. On suppose que c tend vers zéro, reformuler le résultat en fonction de n_s (densité superficielle des électrons de conduction dans le plan x, y) et B.

2°) Par un dispositif approprié (voir commentaire), on fait croître n_s en faisant croître le niveau de Fermi, E_F, du gaz d'électrons bidimensionnel. Après avoir évalué la densité d'états électronique à 2 dimensions en fonction de E_F, exprimer le rapport $V_y/I_x = f(E_F)$.

3°) Donner l'allure de la courbe $V_y/I_x = f(E_F)$.

4°) En fait sous l'action de B, la densité d'états (évaluée en 2°) n'est pas continue mais formée de niveaux (de Landau) discrets localisés aux énergies $E_L = \left(\frac{\hbar e B}{m}\right)\left(j + \frac{1}{2}\right)$ avec j = 0, 1, 2, 3. Le

niveau E_L (j) contient autant d'états électroniques que ceux initialement (en l'absence de B) distribués dans l'intervalle $\Delta E_L = E_L(j+1) - E_L(j)$. Evaluer le nombre d'états électroniques ΔN contenu dans un niveau de Landau puis la quantité Δn_s correspondante. A partir du résultat établi en 1°, en déduire l'évolution de la résistance de Hall, V_y / I_x, quand E_F croise un niveau de Landau (E_F variant de E_L(j) à E_L(j + 1). Donner l'allure de la courbe $V_y/I_x = f(E_F)$. Comparer au résultat obtenu en 3°. Evaluer numériquement $V_y/I_x(j) - V_y/I_x(j-1)$ pour j = 1. Remarque.

(h, e)

Solution :

1°) Dans un dispositif de Hall classique (voir Problème n° 2), la trajectoire des électrons de conduction est rectiligne quand :

$$-e\vec{v}\wedge\vec{B} - e\vec{E}_H = 0 \text{ soit } \vec{E}_H = -\vec{v}\wedge\vec{B} \ .$$

$$\text{Or } \vec{j}_x = -n_V e\vec{v} \text{ d'où } |E_H| = \frac{j_x \cdot B}{n_v e}.$$

$$V_y = L_y \cdot |E_H| \ ; \quad I_X = j_X \cdot L_y \cdot c \ ; \text{ or } n_s = n_V \cdot c \quad \text{d'où :}$$

$$V_y/I_x = B/en_v c = B/en_s \ .$$

2°) A deux dimensions la densité d'états est constante (voir par exemple Ex. IV. 14) .

$$g(E) = \frac{L_x L_y}{\pi}\frac{m}{\hbar^2} \text{ et } n_s = N/L_x L_y \text{ soit :}$$

$$n_s = \frac{1}{L_x L_y}\int_0^{E_F} g(E)\,dE = \frac{m}{\hbar^2\pi}E_F \text{ d'où } \frac{V_y}{I_x} = \frac{B\pi\hbar^2}{emE_F}.$$

3°) Voir Fig. 26 à gauche : la résistance Hall décroit quend la densité des porteurs (et donc E_F) croit.

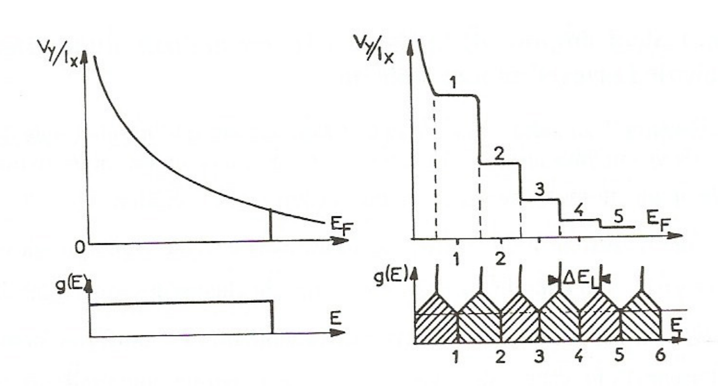


Fig. 26

4°) $\Delta N = g(E)\Delta E_L = \frac{L_x L_y e}{\pi\hbar} B$ soit $\Delta n_s = \frac{2eB}{h}$.

Quand E_F croise le j^{ième} niveau de Landau, la résistance de Hall passe de façon discontinue de la valeur $B/e(j-1)\Delta n_s = h/2e^2(j-1)$ à la valeur $B/ej\Delta n_s = h/2e^2 j$. L'évolution correspondante est représentée sur la Fig. 26 à droite (on observera que la fréquence associée aux niveaux de Landau n'est autre que la fréquence cyclotron, ce qui implique l'emploi d'inductions élevées — ou des masses effectives faibles — pour que les abscisses des différents paliers soient aisément discernables). L'ecart, en ordonnée, entre deux paliers consécutifs correspond à : $\frac{h}{2e^2}\left(\frac{1}{j} - \frac{1}{j+1}\right)$, soit $6{,}45 k\Omega$ pour j = 1.

Commentaire concernant l'effet Hall quantique

L'effet Hall quantique a été observé par Von Klitzing et al. (Phys. Rev. Letters 45 (1980) 494) dans un transistor à effet de champ (MOSFET). A l'interface oxyde/semi-conducteur d'un tel transistor, on peut considérer que les électrons de conduction se meuvent librement (masse effective m^x) dans le plan de l'interface. On peut modifier à volonté leur densité superficielle en réglant la position du niveau de Fermi par l'intermédiaire de la tension grille. L'expérience a été conduite à très basse température T = 1,5 K et avec une très forte induction B = 15 T. Elle peut être plus facilement mise en œuvre dans les hétérostructures épitaxiées (cf Pb V.9 pour les propriétés de ces hétérostructures): T = 4 K, B = 8 T (Tsui et Gossard Appl. Phys. Lett. 38-1981-550).

L'expérience de Von Klitzing (qui lui a valu le prix Nobel de Physique en 1985) contient beaucoup plus de physique que ne le laisse supposer le présent problème. En particulier, l'un des intérêts de l'effet Hall quantique est que, pour chaque plateau, la résistance de Hall est uniquement fonction de la quantité $h/2e^2$ (voir résultat 4°) = $25812\Omega/2$ ce qui permet d'établir des étalons de résistance en fonction de h et e uniquement. Réciproquement une mesure précise de la résistance de Hall (à quelques 10^{-8}) permet de déterminer la constante de structure fine, α, avec une méthode nouvelle et indépendante.

Signalons enfin qu'à côté de l'effet Hall quantique entier étudié ici, il existe aussi un effet Hall quantique fractionnaire observé pour la première fois par Tsui et al (Phys. Rev. Letters 48-1982-1559; voir aussi R.G. Haug et al, Surf. Sci. 196-1988-242). De plus quand la résistance de Hall est constante, la résistance longitudinale Vx / Ix s'annule.

• Exercice 24 : Calcul simplifié de la distance interatomique, du module de rigidité et de l'énergie de Fermi d'un métal alcalin

L'énergie de cohésion d'un solide est égale à la différence entre l'énergie totale des atomes libres et l'énergie totale de ces mêmes atomes engagés dans le réseau cristallin; pour un métal alcalin cette énergie (ramenée à un atome) obéit approximativement à la relation $E_c = E_i - E_e - \bar{E}_F$ dans laquelle E_i est l'énergie d'ionisation de l'atome isolé, $\bar{E}_F$ l'énergie cinétique moyenne d'un électron de conduction et E_e son énergie électrostatique dans le champ des ions et des autres électrons.

a) Calcul de E_e : En supposant que l'électron de conduction est uniformément réparti avec la densité ρ à l'intérieur d'une sphère de rayon r_0, évaluer l'énergie potentielle de cette distribution électronique en présence de l'ion central soit E(– e, i) puis son énergie d'interaction E(– e, – e) en

limitant cette évaluation de la sphère de rayon r_0. En déduire l'expression de l'énergie résultante E_e en fonction de la seule variable r_0.

b) Evaluer, toujours en fonction de r_0, l'énergie cinétique moyenne $\bar{E}_F$ d'un électron de conduction supposé libre.

c) En déduire l'expression de l'énergie de cohésion (avec E_i = cste) ainsi que l'expression littérale et la valeur numérique de r_0 à l'équilibre. Sachant que le volume de la sphère de rayon r_0 est égal au volume occupé par un atome dans le cristal (méthode de Wigner et Seitz) et que les alcalins cristallisent dans le système cubique centré, donner la valeur numérique de l'arête « a ».

d) Donner l'expression littérale du module de compression B à 0°K:

$$B = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = V\frac{\partial^2(E_e + \bar{E}_F)}{\partial V^2}.$$

Quelles sont les valeurs numériques prises par l'énergie de Fermi E_F et par B? Comparer avec les valeurs correspondantes du lithium : $E_F = 4{,}7$ eV, $B = 1{,}16.10^{10}$ Pa ; a = 3,49 Å.

$(\varepsilon_0, \hbar, m, e)$

Solution :

a) Le champ électrique créé par une distribution uniforme de charges électriques est donné par le théorème de Gauss et correspond à

$$E_r = \frac{4\pi r^3\rho}{3}\frac{1}{\varepsilon_0}\frac{1}{4\pi r^2} = \frac{\rho r}{3\varepsilon_0} \quad (r \le r_0)\ ;\ E_r = \frac{4\pi r_0^3\rho}{3\varepsilon_0 4\pi r^2} = \frac{\rho r_0^3}{3\varepsilon_0 r^2} \quad (r \ge r_0).$$

Compte tenu des conditions aux limites, $V(\infty) = 0$ et V continu pour $r = r_0$, les expressions correspondantes du potentiel créé par les électrons seuls sont les suivantes :

$$V(r) = \frac{\rho r_0^3}{3\varepsilon_0 r} \quad (r \ge r_0) \text{ et } V(r) = -\frac{\rho r_0^2}{6\varepsilon_0} + \frac{\rho r_0^2}{2\varepsilon_0} \quad (r \le r_0)$$

avec $\rho \cdot \frac{4\pi}{3} r_0^3 = -e$.

L'énergie potentielle de la distribution électronique en présence de l'ion central est égale à l'énergie potentielle de l'ion central en présence de $\rho(r)$ soit: $E_p = (i, -e) = -3e^2/(8\pi\varepsilon_0 r_0)$, un résultat que l'on pouvait obtenir directement en effectuant :

$$E_p(-e, i) = \iiint \rho \cdot V_i(r)\,dv = \rho\int_0^{r_0} \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 r} \cdot 4\pi r^2 dr.$$

L'interaction électrostatique des électrons obéit à

$$E(-e,-e) = \frac{1}{2}\iiint \rho \cdot V_e(r)\,dv = \frac{3e^2}{4\pi\varepsilon_0 \cdot 5r_0}$$

et l'énergie électrostatique totale E_e a pour expression : $E_e = -\dfrac{9e^2}{40\pi\varepsilon_0 r_0}$.

b) A trois dimensions l'énergie cinétique moyenne d'un électron libre est égale aux 3/5 de l'énergie de Fermi :

$\bar{E}_F = \dfrac{3E_F}{5} = \left(\dfrac{3}{5}\right)\dfrac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{3/3}$ (*cf.* Ex. IV-8). Or la concentration électronique est

$n = 1/4\frac{\pi}{3}r_0^3$ d'où $\bar{E}_F = (3/10)(\hbar^2/m)(9\pi/4)^{2/3} \cdot (1/r_0^2)$.

c) L'énergie de cohésion $E_C = -(E_e + \bar{E}_F - E_i)$ est de la forme

$$E_C = +(A/r_0) - (C/r_0^2) + E_i \,.$$

Elle passe par un maximum pour la valeur de r_0 qui correspond à $(\partial E_c/\partial r)_{r = r_0} = 0$ soit

$r_0 = 2C/A = (h^2\varepsilon_0/me^2)(3/2\pi)^{1/3}$,

$r_0 = 1,3 \cdot 10^{-10}$m et $a_0 = (8\pi/3)^{1/3} \cdot r_0 = 2{,}65$ Å.

On remarquera que pour cette valeur de r_0 le terme d'énergie électrostatique est, en valeur absolue, deux fois plus grand que le terme d'énergie cinétique.

d) $B = V \cdot \dfrac{\partial^2 E}{\partial V^2} = V \cdot \left(\dfrac{\partial r}{\partial V}\right)^2 \cdot \dfrac{\partial^2 E}{\partial r^2} = \left[\dfrac{1}{12\pi r}\left(\dfrac{\partial^2 E}{\partial r^2}\right)\right]_{r_0}$

$B = \dfrac{1}{6\pi r_0^4} \cdot \dfrac{A}{2} = \dfrac{3e^2}{160\pi^2\varepsilon_0 r_0^4} = 1,93\ 10^{10}\text{Pa}, \qquad E_F = 7,4\text{eV}\,.$

Bien que très simplifié, le modèle présenté ici donne un ordre de grandeur acceptable pour r_0 et par voie de conséquence pour E_F et B, surtout si on tient compte que, négligeant le rayon ionique, il conduit au même résultat pour tous les alcalins : une meilleure précision serait obtenue si l'on s'imposait la valeur de r_o (ou de n) spécifique à chaque alcalin (voir exercice suivant).

• Exercice 25 : Pression et module de compression d'un gaz d'électrons. Application au sodium

a) Après avoir calculé l'énergie totale d'un gaz d'électrons libres de densité « n », évaluer la pression P qu'exercent (à 0°K) ces électrons sur les parois de l'échantillon qui les contient. Retrouver le résultat à partir de l'expression donnée par la théorie cinétique des gaz $\left(P = \frac{1}{3}nmv_{eff}^2\right)$.

b) En déduire l'expression du module de compression B de ce gaz $B = -V\dfrac{\partial P}{\partial V}$.

c) Evaluer numériquement P et B pour le sodium avec $n = 2{,}65.10^{22}\text{cm}^{-3}$ et comparer à la valeur expérimentale de B: $0,68 \cdot 10^{10}\text{Pa}$.

($\hbar$, m).

Solution :

Il s'agit en fait d'un exercice analogue au précédent, dans lequel toutefois on ne prend en compte que l'énergie cinétique des électrons en considérant dans l'application numérique la valeur expérimentale de r_0 (et donc de n).

On peut calculer la pression P à partir de l'énergie libre F (Helmholtz) :

$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ qui, pour T = 0, devient $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T=0} = -\left[\frac{\partial(N\bar{E})}{\partial V}\right]_{T=0}$.

L'énergie moyenne $\bar{E}$ d'un électron libre est telle que $\bar{E} = \frac{3}{5}E_F$ soit $U = \frac{3}{5}NE_F$;

$U = \frac{3}{5}\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2)^{2/3}\cdot\frac{N^{5/3}}{V^{2/3}}$ (cf. Ex. IV. 8), $P = \frac{1}{5}\frac{\hbar^2}{m}(3\pi^2)^{2/3}n^{5/3}$ avec $n = \frac{N}{V}$.

On pouvait obtenir ce résultat directement à partir de l'expression donnée par la théorie cinétique des gaz $P = \frac{1}{3}nmv_{eff}^2$ avec, ici $\frac{1}{2}mv_{eff}^2 = \frac{3}{5}\bar{E}_F$.

b) A 0°K: $B = -V\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{1}{3}\frac{\hbar^2}{m}(3\pi^2)^{2/3}n^{5/3}$.

c) Pour le sodium avec $n = 2{,}65.\ 10^{22}\text{cm}^{-3}$, on obtient :

$P = 49{,}7.10^8\text{Pa} = 49.000$ atmosphères, $B = 0{,}83.10^{10}\text{Pa}$ (qui est bien comparable à la valeur expérimentale : $0{,}68.10^{10}\text{Pa}$).

Dans l'exercice précédent, l'énergie de cohésion E_c comprenait un terme électrostatique E_e qui en valeur absolue valait le double du terme cinétique $\bar{E}_F$ mais, sous l'effet de la dérivation dans le calcul de B, le terme cinétique devenait 1,5 fois plus grand que le terme électrostatique : ce qui explique que les estimations de B dans ces 2 exercices différents restent comparables.

- **Exercice 26 : Effet d'écran**

Dans un métal, un plasma ou un électrolyte électriquement neutres en moyenne, le potentiel créé par les ions positifs (+e) attire les électrons (–e) et la concentration électronique n (r) au voisinage d'un ion donné est supérieure à la concentration électronique moyenne n_0 : le nuage électronique a ainsi pour effet d'écranter le potentiel créé par l'ion seul. Afin de pouvoir les comparer nous allons étudier 2 méthodes qui permettent d'évaluer cet effet d'écran et qui, dans un système à symétrie sphérique centré sur un ion positif, consistent à établir les 2 équations reliant le potentiel au point r soit Φ (r) et la concentration des charges électriques en ce même point n (r).

1°) *Méthode de Thomas Fermi*. Elle repose sur l'hypothèse suivant laquelle l'énergie totale d'un électron au point r est constante et égale à l'énergie de Fermi d'un gaz d'électrons libres de concen-

tration moyenne n_0. L'énergie cinétique de cet électron étant égale à l'énergie de Fermi d'un gaz d'électrons libres de concentration n (r) :

a. Quelle relation entre n (r) et $\Phi(r)$ entraîne cette hypothèse ? Comment se simplifie ce résultat si on suppose que les écarts de densité autour de l'équilibre soit $[n(r) - n_0]$ sont faibles vis-à-vis de la concentration électronique moyenne.

b. En comparant ce résultat à celui donné par l'équation de Poisson relative à ces mêmes écarts de densité, montrer que la fonction potentiel $\Phi(r)$ obéit à l'équation :

$$\Delta\Phi = \frac{d^2\Phi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\Phi}{dr} = k_S^2\Phi$$

Expliciter k_S en fonction de n_0 et intégrer cette équation à l'aide du changement de variable $U = r\Phi$; chercher la solution qui satisfait aux conditions aux limites suivantes : $\Phi = 0 \ (r \to \infty)$ et $\Phi = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e}{r} \ (r \to 0)$.

c. Evaluer, pour l'argent, le rayon d'écran $r_{TF} = 1/k_S$ avec $n_0(Ag) = 5,85 \cdot 10^{28} m^{-3}$.

2°) *Potentiel de Debye :* On suppose désormais que les concentrations électronique (n_e) et ionique (n_i) obéissent aux relations :

$$n_e(r) = n_0 \exp -\frac{W_e(r)}{k_B T} \quad \text{et} \quad n_i(r) = n_0 \exp -\frac{W_i(r)}{k_B T}$$

dans lesquelles W_e et W_i représentent les énergies potentielles des électrons et ions au point r.

Ecrire l'équation de Poisson puis la simplifier en tenant compte du fait que $e\Phi(r)/k_B T$ est petit devant l'unité. Montrer alors que la fonction potentielle obéit à une équation analogue à celle établie en 1°b. Quelle est l'expression du rayon d'écran correspondant r_D ? Comparer r_{TF} à r_D dans l'hypothèse ou $T = T_F$.

$(e, m, \hbar, \varepsilon_0, k_B)$

Solution :

1°) a : $\frac{p_i^2(r)}{2m} - e\Phi(r) = E_F(n_0) = \frac{\hbar^2}{2m}[3\pi^2 n_0]^{2/3}$ avec $\frac{p_i^2(r)}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}[3\pi^2 n(r)]^{2/3}$.

On en déduit : $e\Phi(r) = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2)^{2/3}[n^{2/3}(r) - n_0^{2/3}]$ soit

$$e\Phi(r) = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n_0)^{2/3} \cdot \frac{2}{3}\frac{n(r) - n_0}{n_0} = \frac{2}{3}E_F(n_0) \cdot \frac{n(r) - n_0}{n_0}$$

– compte tenu du développement limité suivant :

$$n^{2/3}(r) = n_0^{2/3}\left(1 + \frac{2}{3}\frac{n(r) - n_0}{n_0} + \dots\right).$$

b. Si on combine ce résultat avec l'équation de Poisson relative aux fluctuations de densité électronique — la densité électronique moyenne étant neutralisée par la densité ionique moyenne — :

$$\Delta\Phi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} = \frac{e}{\varepsilon_0}[n(r) - n_0] \text{ , on obtient :}$$

$$\Delta\Phi = \frac{2}{3}\frac{n_0 e^2 \Phi}{\varepsilon_0 E_F(n_0)} = k_S^2 \Phi \text{ avec } k_S^2 = \left(\frac{3}{\pi^4}\right)^{1/3}\frac{m}{\varepsilon_0}\left(\frac{e}{\hbar}\right)^2 n_0^{1/3}.$$

Si on cherche une solution de la forme $U = r\Phi$, on obtient :

$$\frac{d^2U}{dr^2} - k_S^2 U = 0 \text{ soit } \quad U = A\exp(-k_S r) + B\exp(k_S r) \quad .$$

L'application des conditions aux limites permet de déterminer les constantes A et B ($r \to \infty$: $\Phi = 0$ d'où $B = 0$; $r \to 0 : U \to A$) et la solution complète prend la forme :

$$\Phi(r) = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{r}\exp{-k_S r}.$$

c) A.N. : $k_S = 1{,}78\,10^{10}\,\text{m}^{-1}$, $r_{TF} = 0{,}56$ Å.

2°) $W_e = -e\Phi(r)$, $W_i = e\Phi(r)$ d'où :

$$n_e(r) = n_0 \exp\frac{e\Phi(r)}{k_B T} \text{ et } n_i(r) = n_0\exp-\frac{e\Phi(r)}{k_B T}.$$

En portant ce résultat dans l'équation de Poisson, on obtient :

$$\Delta\Phi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} = -\frac{n_0 e}{\varepsilon_0}\left[\exp\left(-\frac{e\Phi}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{e\Phi}{k_B T}\right)\right]$$

$$\text{soit } \frac{d^2\Phi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\Phi}{dr} = \frac{2n_0 e}{\varepsilon_0}\text{sh}\frac{e\Phi}{k_B T}.$$

Si $k_B T \gg e\Phi$, cette équation se réduit à la forme :

$$\Delta\Phi = k_D^2\Phi \text{ avec } k_D^2 = \frac{2n_0 e^2}{\varepsilon_0 k_B T}.$$

Comme en a) la recherche des solutions et l'application des conditions aux limites conduisent au résultat suivant :

$$\Phi = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{r}\exp{-k_D r} \quad .$$

On remarquera que si on prend pour température, la température du gaz d'électrons, $T = T_F$, les 2 rayons d'écran r_{TF} et r_D ne diffèrent l'un de l'autre que par un coefficient numérique voisin de l'unité (car $k_B T = E_F$): $k_D/k_S = r_{TF}/r_D = 2/\sqrt{3} = 1,15$.

Remarque : La méthode de Debye s'applique surtout aux électrolytes et celle de Thomas Fermi permet de calculer le potentiel entourant, dans les alliages dilués, les atomes d'impuretés du métal A dissous dans le métal (solvant) B; dans ce dernier cas la valeur asymptotique du potentiel $Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r$ doit prendre en compte la différence entre la valence du soluté et celle du solvant — *cf.* Z = 2 pour Al dissous dans Cu. —

• Exercice 27 : Emission thermoélectronique : Formule de Dushman

Une surface métallique plane (cathode) perpendiculaire à l'axe Oz est portée à la température T et le potentiel d'extraction des électrons (libres) de conduction est Φ .

a) Dans l'espace des vecteurs d'onde, on repère par k_x, k_y et k_z la position d'un élément de volume de dimensions dk_x, dk_y et dk_z ; quelle condition, exprimée sous la forme d'une inégalité, est imposée à k_z pour que les électrons soient susceptibles de sortir de la cathode? Donner l'expression correspondante de la densité de courant élémentaire dJ_z en fonction de T.

b) En déduire la densité de courant total émise par la cathode.

Montrer que le résultat final peut se mettre sous la forme (Loi de Dushman) : $J_z = AT^2 \exp\left(-\frac{e\Phi}{k_B T}\right)$ et expliciter A.

On rappelle que $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2}$ et que $k_B T \ll e\Phi$.

c) En fait les valeurs expérimentales de A sont inférieures à la valeur théorique qui néglige en particulier la réflexion interne, sur l'interface métal/vide, des électrons susceptibles de sortir dans le vide. A partir des données expérimentales de A et de Φ , évaluer les densités de courant émises par les cathodes indiquées ci-dessous — chacune étant portée à une température de fonctionnement T_f légèrement inférieure à la température de fusion — Remarque.

cathodes →	W	BaO + eΦ | surNi	LaB_6
A ($10^4 A/m^2 \cdot {}^\circ K^2$)	75	0,05	40
Φ (volts)	4,5	1	2,4
$T_{fonct.}$(en°K)	2700	1100	1800

(k_B , $\hbar$, m, e)

Solution :

Comme l'indique la figure 27, les électrons susceptibles de sortir de la cathode doivent avoir une vitesse dont la composante suivant z est telle que : $\frac{1}{2}mv_z^2 \geq E_F + e\Phi$ (en prenant l'origine des énergies au bas de la bande de conduction) soit (avec $mv_z = \hbar k_z$) :

$$\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \geq \frac{\hbar^2 k_{zo}^2}{2m} = E_F + e\Phi .$$

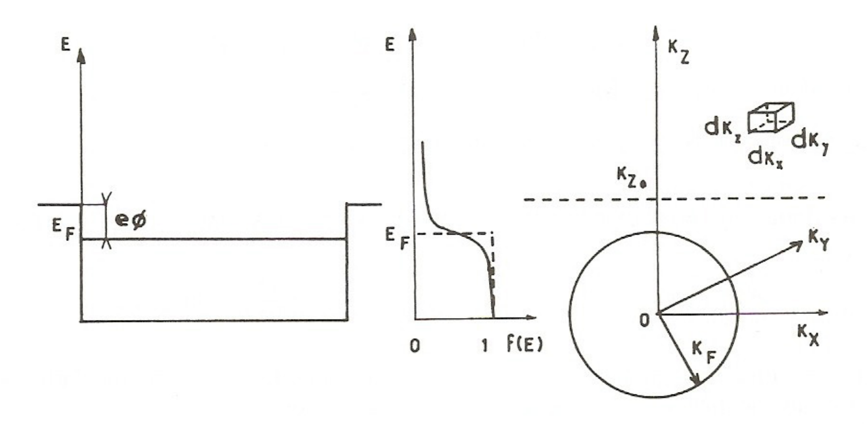


Fig. 27

La densité de courant élémentaire dJ_z correspond aux dn électrons contenus dans l'élément $dk_x dk_y dk_z$ est $dJ_z = - dn\, e\, v_z$ avec

$$dn = \frac{2dk_x dk_y dk_z}{\frac{(2\pi)^3}{V}} \cdot f(E) .$$

Ici le volume V est unitaire et $f(E) = \frac{1}{e^{\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)} + 1}$ peut se réduire à $e^{\frac{E_F}{k_B T}} \cdot e^{-\frac{E}{k_B T}}$ car $E \geq E_F + e\Phi$ et $\frac{e\Phi}{k_B T} \gg 1$.

$$dJ_z = -e\frac{dk_x dk_y dk_z}{4\pi^3} \cdot e^{\frac{E_F}{k_B T}} \cdot e^{-\frac{E}{k_B T}} \cdot \frac{\hbar k_z}{m} .$$

b) En explicitant E, en fonction des composantes du vecteur d'onde, soit $E = (\hbar^2/2m)\ (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$ l'expression (sous forme d'intégrale) de la densité de courant devient

(en omettant le signe – qui précise simplement que le courant est compté positivement dans le sens opposé au mouvement des électrons) :

$$|J_z| = \frac{e\hbar}{4\pi^3 m} e^{\frac{E_F}{k_B T}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha k_x^2} dk_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha k_y^2} dk_y \int_{k_{z0}}^{+\infty} e^{-\alpha k_z^2} k_z dk_z$$

avec $\alpha = \frac{\hbar^2}{2mk_B T}$. Le produit des 2 premières intégrales est $\frac{\pi}{\alpha}$. Le résultat de la 3ème est

$\left(\frac{1}{2\alpha}\right) e^{-\alpha k_{z_0}^2}$. On obtient au total la formule de Dushman avec

$$A = 4\pi mek_B^2/h^3 = 1,6 \cdot 10^6 A/m^2K^2.$$

c) Les valeurs numériques demandées sont les suivantes :

Tungstène (à 2700°K) $\Rightarrow J = 2,2 A/cm^2$ avec $\frac{e\Phi}{k_B T} \approx 19,3$

Oxydes d'alcalino-terreux sur le nickel (1100°K) $\Rightarrow J \approx 1,6 A/cm^2$ avec $\frac{e\Phi}{k_B T} \approx 10,5$

Hexaborure de Lanthane (1800°K) $\Rightarrow J \approx 25 A/cm^2$ avec $\frac{e\Phi}{k_B T} \approx 15,4$.

Les températures qui sont mentionnées dans l'énoncé sont données à titre indicatif ; on peut augmenter J en augmentant T au détriment de la « durée de vie du filament ».

Commentaire

a) Le pouvoir thermoélectronique du tungstène est comparable et même légèrement supérieur à celui des cathodes à oxydes mais ces dernières n'ont besoin que d'une puissance de chauffage bien plus faible ce qui entraîne une largeur énergétique des faisceaux émis est bien plus étroite — voir exercice suivant — ; par contre elles sont sensibles à la contamination et elles supportent mal les remises à l'air; elles sont donc presque exclusivement utilisées dans les tubes scellés (oscilloscopes, téléviseurs,...). En microscopie électronique, l'emploi de filaments de tungstène a été concurrencé par des cathodes en LaB_6 qui délivrent des densités de courant au moins dix fois plus importantes et constituent des sources émissives de taille plus réduite.

Toutefois, pour obtenir des faisceaux électroniques très déliés, on a intérêt à mettre en œuvre en lieu et place de l'émission thermoélectronique, l'émission de champ régie par la loi de Fowler-Nordheim qui permet d'obtenir, à l'aide du pouvoir des pointes agissant sur de fins monocristaux de tungstène (∅ 1000 Å), des courants de l'ordre de 10^{-8} ampère concentrés après focalisation dans des sondes de 10 Å de diamètre ou moins.

b) Pour vérifier expérimentalement la loi de Dushman, il suffit de relever le courant de saturation d'une diode à vide en fonction de la température de sa cathode et de tracer la droite :

$$\mathrm{Log}\left(\frac{J}{T^2}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right) = (\mathrm{Log}A) - \frac{e\Phi}{k_B T}$$

dont la pente $\left(\frac{e\Phi}{k_B}\right)$ permet d'évaluer Φ et l'ordonnée à l'origine permet d'évaluer A.

• Exercice 28 : Emission thermoélectronique : largeur énergétique des faisceaux émis

Une surface métallique plane (cathode) est portée à la température T et le potentiel d'extraction des électrons (libres) de conduction est Φ (*cf.* exercice précédent).

a) Dans l'espace des vecteurs d'onde, représenter la position des cellules qui correspondent dans le vide à l'émission d'électrons dont l'énergie est comprise entre E et E + dE et dont l'angle d'émission — mesuré par rapport à la normale z'z à la surface — est compris entre θ et $\theta + d\theta$, l'origine des énergies étant prise au bas de la bande de conduction des électrons du métal.

b) Evaluer le nombre $n(E, \theta)\, dE d\theta$ des électrons qui occupent ces cellules à la température T en se plaçant dans l'hypothèse selon laquelle $k_B T \ll e\Phi$. En déduire indépendamment le nombre d'électrons émis dont l'énergie est comprise entre E et E + dE soit N(E).dE et la répartition énergétique $j_z(E)$ de la densité de courant à l'émission. A partir de ce dernier résultat retrouver l'expression de la densité du courant total émis J_z — loi de Dushmann —.

c) Représentation graphique de $j_z(E)$? Indiquer approximativement la valeur numérique de sa largeur énergétique (mesurée à mi-hauteur) quand la cathode est portée successivement aux températures T = 1100°K et T = 2700°K.

Solution :

a) Dans l'espace des k, les électrons susceptibles de sortir du métal doivent avoir un vecteur d'onde $\vec{k}$ dont la composante k_z (normale à la surface) soit telle que :

$$\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \geq E_F + e\Phi = \frac{\hbar^2 k_{zo}^2}{2m}$$

(en prenant l'origine des énergies au bas de la bande de conduction).

Les cellules susceptibles d'accueillir les exo-électrons dont l'énergie est comprise entre E et E + dE et dont l'angle d'émission est compris entre θ et $\theta + d\theta$ sont situées dans le demi espace $k_z \geq k_{z_0}$ et dans la partie hachurée — voir figure 28a — comprise entre θ et $\theta + d\theta$ et entre les deux calottes sphériques de rayon k et k + dk tels que $E = \hbar^2 k^2 / 2m$.

b) Le volume de la couronne sphérique correspondante est $V_{c.s.} = k d\theta \cdot dk \cdot 2\pi k \cdot \sin\theta$. Compte tenu du volume d'une cellule $2\pi/L^3$ ($L^3 = 1$ = *volume — unitaire — de la cathode*) et de la probabilité d'occupation de ces cellules, $2 \cdot f(E) \approx 2 e^{E_F/k_B T} \cdot e^{-E/k_B T}$, le nombre $n(E, \theta)$ dE $d\theta$ d'électrons occupant ces cellules est tel que :

$$n(k, \theta) \cdot dk \cdot d\theta = [2k \cdot d\theta \cdot dk \cdot 2\pi k \sin\theta / (2\pi)^3] \cdot e^{(E_F - E)/k_B T}$$

avec $k_z \geq k_{zo}$ soit $0 \leq \mathrm{Arc}\cos\theta \leq k_{zo}/k$.

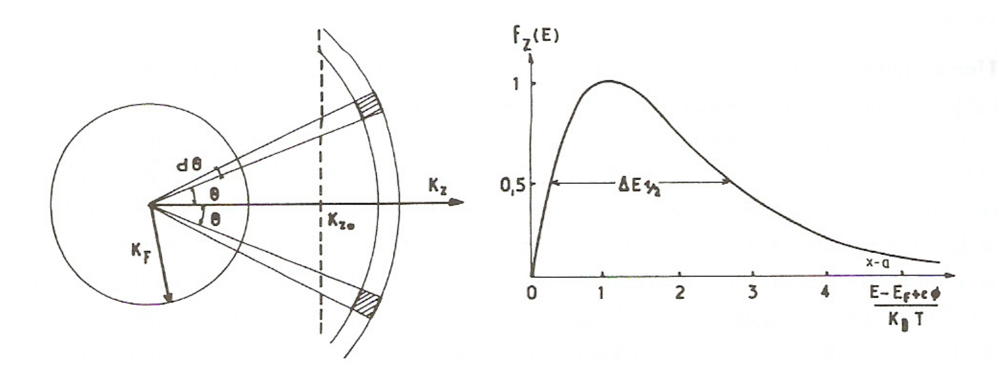


Fig. 28

En tenant compte de $E = \hbar^2 k^2/2m$ (électrons libres), on obtient :

$$n(E,\theta) = \frac{4\pi\sqrt{2}}{h^3} m^{3/2} \cdot E^{1/2} \sin\theta \; e^{(E_F - E)/k_B T}$$

et on en déduit, en posant $\cos\theta_0 = k_{z_0}/k_z = \left(\frac{E_F + e\Phi}{E}\right)^{1/2}$:

$$N(E) = \int_0^{\theta_0} n(E,\theta)\, d\theta = \frac{4\pi\sqrt{2}}{h^3} m^{3/2} E^{1/2} \cdot e^{(E_F - E)/k_B T} \cdot \left[1 - \left(\frac{E_F + e\Phi}{E}\right)^{1/2}\right] .$$

D'autre part, la densité partielle de courant suivant z due au mouvement de n (k, θ) électrons est telle que :

$$\frac{dj_z(k)}{d\theta} = n(k,\theta) \cdot (-e) \cdot v_z = n(k,\theta)\,(-e)\,\frac{\hbar k}{m}\cos\theta$$

soit $$\frac{dj_z(k)}{d\theta} = -\frac{eh}{4\pi^3 m} \cdot k^3 dk \sin\theta \cdot \cos\theta \; e^{(E_F - E)/k_B T}$$

d'où $$|j_z(E)| \cdot dE = \frac{8\pi em}{h^3} E \cdot dE e^{(E_F - E)/k_B T} \int_0^{\theta_0} \sin\theta\cos\theta\, d\theta$$

$$= \frac{4\pi meEdE}{h^3} e^{\frac{E_F - E}{k_B T}} \left(1 - \frac{E_F + e\Phi}{E}\right).$$

En effectuant l'intégration, $J_z = \int_{E_F + e\Phi}^{\infty} j_z(E) \cdot dE$, on retrouve bien l'expression de Dushman à savoir — voir exercice précédent — :

$$J_z = AT^2 e^{\frac{-e\Phi}{k_B T}} \quad \text{avec} \quad A = \frac{4\pi me}{h^3} k_B^2 .$$

Les fonctions N(E) et j_z (E) sont de la forme :

$$N(E) \propto e^{\frac{-E}{k_B T}}\left[E^{\frac{1}{2}} - (E_F + e\Phi)^{\frac{1}{2}}\right] \propto e^{-x}(\sqrt{x} - \sqrt{a})$$

et

$$J(E) \propto e^{\frac{-E}{k_B T}}[E - (E_F + e\Phi)] \propto e^{-x}(x - a) ,$$

avec

$$x = \frac{E}{k_B T} \text{ et } a = \frac{E_F + e\Phi}{k_B T} .$$

c) Ces deux fonctions sont nulles pour $E = E_F + e\Phi$ et leur évolution en fonction de E est en tout point comparable puisqu'on peut obtenir J (E) en multipliant N(E) par $(\sqrt{x} + \sqrt{a})$ c'est-à-dire par un terme pratiquement constant $(2\sqrt{a})$ quand E et $E_F + e\Phi$ ne diffèrent que de quelques $k_B T$. Elles passent donc toutes les 2 par un maximum pour $E = E_F + e\Phi + k_B T$ et leur largeur à mi-hauteur $\Delta E_{1/2}$ correspond à $x_2 - x_1 \approx 2,5$ (avec $x_1 = a + 0,23$ et $x_2 = a + 2,7$). — Voir figure 28b —

Pour cette largeur à mi-hauteur, on obtient numériquement :

$T = 1100°K$, $\Delta E = 0,24$ eV.

$T = 2700°K$, $\Delta E = 0,6$ eV.

Ainsi la largeur énergétique des faisceaux émis est sensiblement proportionnelle à la température du filament émissif.

- **Exercice 28 (bis) : Emission thermoélectronique dans un espace à deux dimensions**

Un métal occupe le demi-espace des z négatifs dans un espace à 2 dimensions xOz. Ce métal, caractérisé par son énergie de Fermi E_F et son potentiel d'extraction, ϕ, est porté à la température T.

a) Quelle condition est imposée sur la composante k_z du vecteur d'onde $\vec{k}$ d'un électron pour que celui-ci puisse sortir dans le vide ($z \geq 0$).

b) Après avoir évalué le nombre d'électrons dn(s) contenus dans un élément de surface dk_x, dk_z de l'espace des $\vec{k}$, exprimer la densité de courant $dj_z(s)$ correspondante.

c) En déduire l'expression de la densité superficielle de courant j(s) émis par la cathode (avec $kT \ll e\Phi$).

Montrer que $j_s = BT^n \exp\left(-\frac{e\Phi}{kT}\right)$ Expliciter B et n.

Solution :

L'exercice n'est qu'une variante à 2d de l'Ex. n° 27.

a) Pour que les électrons sortent, il faut que $k_z \geq k_{zo}$ avec — voir Fig. 27 — : $\hbar^2 k_{zo}^2/2m = E_F + e\phi$.

b) $dn(s) = 2\frac{dk_x dk_z}{(2\pi)^2} \cdot S \cdot f(E)$. Ici S est unitaire et f (E) se réduit à $e^{\frac{(E_F - E)}{k_B T}}$.

D'autre part, on a : $dj_z(s) = dn(s).(-e).v_z$.

c) $v_z = \frac{\hbar k_z}{m}$; $E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_z^2)$. L'intégration (limitée à k_x et k_z) est analogue à celle développée à la question b de l'exercice n° 27.

On obtient $|j(s)| = B \cdot T^n \cdot e^{\frac{-e\phi}{k_B T}}$ avec $B = \frac{e\sqrt{m}}{\hbar^2}(2k_B)^{3/2}$ et $n = \frac{3}{2}$.

Vérification : $j(s) \, x \frac{(2\pi m k_B T)^{1/2}}{\hbar} x \frac{1}{2\pi} = AT^2 e^{\frac{-e\phi}{kT}}$ (formule de Dushman à 3d — Ex. n°27).

- **Exercice 29 : Pouvoir réflecteur des alcalins dans l'U.V. (Variante simplifiée du problème n°5)**

Le comportement d'un métal alcalin dans l'ultraviolet est correctement décrit par une constante diélectrique complexe de la forme :

$\tilde{\varepsilon}_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\gamma\omega}$ avec $\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0}$; γ : amortissement $= \tau^{-1}$; N: densité des électrons libres = densité atomique pour les métaux monovalents.

A partir de cette constante diélectrique complexe, $\varepsilon_1 - i\varepsilon_2$, on peut définir une vitesse de propagation complexe pour les OEM soit: $\tilde{v}_\varphi = (\varepsilon_0 \tilde{\varepsilon}_r \mu_0)^{-1/2}$ et un indice optique complexe $\tilde{N} = n - ik \, (= c/\tilde{v}_\varphi)$, ce qui permet de généraliser l'expression de la propagation de l'OEM dans le vide: $\bar{E}_x = \bar{E}_0 \exp i\omega\left(t - \frac{z}{c}\right)$ à sa propagation dans un milieu caractérisé par $\varepsilon_0 \tilde{\varepsilon}_r$ et μ_0.

1°) Donner, en fonction de n et k, l'expression recherchée pour un milieu caractérisé par $\tilde{\varepsilon}_r$. Etablir les relations existant entre n et k d'une part ε_1 et ε_2 d'autre part.

2°) On néglige l'amortissement γ et on explore l'intervalle des pulsations : $0 \ll \omega < \omega_p$. Tracer l'évolution de $\varepsilon_1(\omega)$ et préciser son signe. Quelle est la valeur de ε_2. Préciser la nature de l'onde qui se propage dans le plasma et l'amplitude de celle qui, réfléchie $\vec{E}_r$, est associée à une onde incidente, $\vec{E}_i$, se propageant initialement dans le vide rencontre à incidence normale le plasma (la surface de séparation entre les deux milieux étant plane).

3°) On explore l'intervalle $\omega_p < \omega < \infty$ et γ est petit devant ω tout en n'étant pas négligeable.

Quelle est la forme et la nature de l'onde se propageant dans le plasma et l'amplitude de l'onde réfléchie dans le vide par le plasma éclairé à incidence normale.

On rappelle que $|r| = \left|\frac{\vec{E}_r}{\vec{E}_i}\right| = \frac{|1-\tilde{n}|}{|1+\tilde{n}|}$ avec r : coefficient de reflexion en amplitude.

4°) Quelle est la signification physique, au niveau microscopique, d'une constante diélectrique relative inférieure à l'unité, voire négative.

Solution :

1°) L'onde se propageant dans un milieu caractérisé par $\tilde{v}_\varphi$ aura la forme :

$\vec{E}_x = \bar{E}_0 \exp i\omega\left(t - \frac{z}{\tilde{v}_\varphi}\right)$ soit en remplaçant $\tilde{v}_\varphi^{-1}$ par $\tilde{N}/c$:

$\vec{E}_x = \vec{E}_0 \exp -\frac{k\omega}{c} z \exp i\omega\left(t - \frac{nz}{c}\right)$. L'atténuation α de l'amplitude de l'onde correspond à $\frac{k\omega}{c}$ alors que la quantité nz représente la phase introduite par le trajet optique parcouru (dans le cas général où $n > 1$).

$\tilde{N} = \sqrt{\tilde{\varepsilon}_r}$ soit $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ et $\varepsilon_2 = 2nk$

2°) L'évolution de $\varepsilon_1(\omega)$ est représentée sur la figure 29.

ε_1 est négatif dans l'intervalle $0 \ll \omega < \omega_p$.

Or $\varepsilon_2 = 0$ car $\gamma = 0$ soit $n = \sqrt{\varepsilon_1} = \pm i\sqrt{|\varepsilon_1|}$.

La constante dialectrique est réelle mais négative, ce qui induit un indice optique imaginaire pur.

L'atténuation de l'onde ne sera pas liée à une valeur de k (ou de ε_2 ou de γ) non nulle (situation habituelle où $n > 0$) mais au fait que n étant imaginaire pur, l'onde prend la forme :

$\bar{E}_x = \bar{E}_0 \exp -\left(\frac{\omega\sqrt{|\varepsilon_1|}z}{c}\right) \exp i\omega t$. On appelle ce type d'onde, onde évanescente.

A incidence normale, le coefficient de réflexion en amplitude $|r|$ correspond au rapport de deux nombres complexés conjugués $\frac{|1 - i\sqrt{|\varepsilon_1|}|}{|1 + i\sqrt{|\varepsilon_1|}|}$ et son module est égal à l'unité. La réflexion est totale.

3°) Quand ω est $\omega \gg \omega_p$, ε_1 tend vers 1 alors que ε_2 tend vers zéro comme $\frac{\gamma\omega_p^2}{\omega^3}$.

n tend vers 1 alors que $k \approx \frac{\varepsilon_2}{2} \approx \frac{\gamma\omega_p^2}{2\omega^3}$. L'onde transmise se propage normalement avec une atténua-

tion (faible) : $\alpha \approx \dfrac{\gamma\omega_p^2}{2\omega^2 c}$; le coefficient de réflexion en amplitude est quasiment nul. Pour plus de détails voir la solution du Pb IV 5.

4°) Dans le domaine spectral considéré, la fréquence de l'onde incidente est si élevée que les électrons n'arrivent plus à suivre les variations rapides du champ, les dipôles que chaque électron constitue avec l'ion immobile ont une orientation opposée au champ électrique à cause du retard de ces électrons (et contrairement à la situation rencontrée en électrostatique des diélectriques).

On a toujours : $\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P}$ avec $\vec{P} = N\vec{p}$ mais $\vec{p}\,(\text{et}\,\vec{P})\ \uparrow\downarrow \vec{E}$.

La susceptibilité diélectrique χ est négative.

Quand $\omega < \omega_p$, l'amplitude de l'oscillation des électrons est si grande que $\vec{P}$ l'emporte sur $\vec{E}$ soit $\chi < -1$.

Quand $\omega > \omega_p$, les électrons ne suivent toujours pas les inversions du champ et leur élongation reste en opposition de phase avec $\vec{E}$ mais est plus faible qu'antérieurement : $-1 < \chi < 0$ (voir Fig 29).

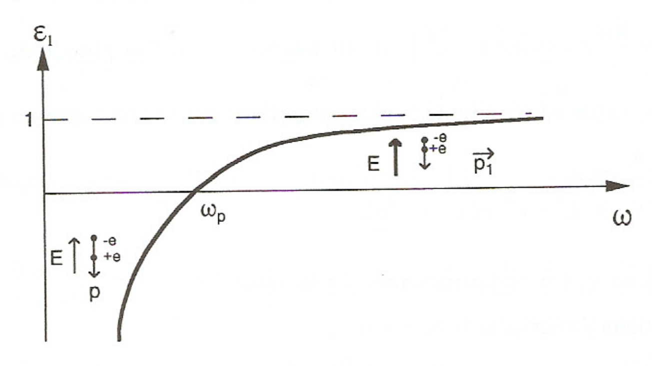


Fig. 29

Une explication similaire s'applique à la situation des ions dans l'infrarouge (voir Pb III-1) entre ω_T et ω_L (ou ω_r) au delà de la résonance des ions du réseau. Ici (UV), on identifie toujours champ local et champ appliqué et le comportement décrit s'étend aux électrons atomiques quand on atteint le domaine spectral des rayons X (voir Ex suivant).

Remarque technique: $\varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ ou $\varepsilon_1 - i\varepsilon_2$?

On trouve dans la littérature les deux formes pour $\tilde{\varepsilon}(\omega)$. On écrit $\varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ si on choisit un champ électrique de la forme $E_0 e^{+i\omega t}$: choix du présent exercice. On écrit $\varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ si on a choisi un champ électrique de la forme $E_0 e^{-i\omega t}$.

Dans tous les cas, ε_2 doit impérativement être positif car il décrit la dissipation d'énergie associée à l'amortissement γ (toujours positif). Les mêmes remarques s'appliquent à la fonction perte d'énergie qui sera toujours positive et égale à $\dfrac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)}$ mais pourra aussi s'écrire $(\pm)\,\text{Im}\left(\dfrac{1}{\tilde{\varepsilon}}\right)$ sui-

vant la convention adoptée implicitement pour E_0. Ces remarques concernent aussi n + ik (ou n – ik) où k est nécessairement positif (et conduit à une atténuation).

• Exercice 30 : Indice de réfraction des rayons X et réflexion totale à incidence rasante

La constante diélectrique complexe d'un gaz d'électrons libres est de la forme $\tilde{\varepsilon}_r = 1 - \omega_p^2/(\omega^2 - i\omega/\tau)$ avec $\omega_p^2 = Ne^2/m\varepsilon_o$ dans laquelle N représente la densité des électrons libres (cf. IV.29).

a) Donner l'expression de l'indice de réfraction « n » pour les rayons X (d'énergie $h\nu$) se propageant dans un solide de numéro atomique moyen Z et de densité atomique N_{at}. Mettre n sous la forme $n = 1 - \delta$ et expliciter δ.

On admettra que l'énergie des photons X est telle que *tous* les électrons des atomes peuvent vibrer librement et que $\omega \gg 1/\tau, \omega_p$.

b) En déduire la valeur de l'angle critique α_c (mesuré par rapport à la surface du matériau) pour lequel la réflexion totale des rayons X commence à se produire.

c) Application au sodium : Z = 11; N(at) = 2, 5 · 10^{22} at/cm³ avec des photons X : $h\nu = 10$ keV. Quelles sont les valeurs numériques prises par δ et α_c.

$(\hbar, m, e, \varepsilon_0)$

Solution :

a) $n = \sqrt{\tilde{\varepsilon}_r} \approx \sqrt{\varepsilon_1}$ car ε_2 est négligeable ($(1/\tau \ll \omega)$.

$$\varepsilon_1 = 1 - \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) \text{ avec ici } \omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} = \frac{N\,(at)\,Ze^2}{m\varepsilon_0}$$

Or $\omega \gg \omega_p$:

$$n \approx \sqrt{\varepsilon_1} \approx 1 - \left(\frac{\omega_p^2}{2\omega^2}\right) = 1 - \delta$$

L'indice optique de tout matériau pour les rayons X est inférieur mais très voisin de l'unité (ce qui justifie l'assimilation du trajet optique au trajet géométrique dans la loi de Bragg : *cf.* chapitre I).

b) $\sin i = \cos\alpha = n \sin r$.

$$\cos\alpha_c = 1 - \delta = 1 - \left(\frac{\alpha_c^2}{2}\right) \text{ soit } \alpha_c = \sqrt{2\delta} = \frac{\omega_p}{\omega}$$

c) $\hbar\omega_p = 19{,}7$ eV; $\delta = 1 - n = 2 \cdot 10^{-6}$; $\alpha_c = 2 \cdot 10^{-3}$ rad.

Commentaire sur la focalisation de rayons X

Cet exercice illustre l'impossibilité de réaliser, pour les rayons X, des lentilles basées sur les lois de la réfraction de Descartes compte-tenu du fait que $n \approx 1$; ce constat peut être regrettable si on songe à l'intérêt que présenterait au plan médical une focalisation efficace des rayons X.

Pour des expériences de physique, on peut tourner la difficulté en construisant des miroirs (plans, elliptiques, etc.) fonctionnant à incidence rasante dans le domaine de la réflexion totale.

Outre la focalisation à l'aide de cristaux courbés (loi de Bragg), les autres possibilités récentes concernent l'emploi des miroirs multicouches (W/C/W/C...), déjà évoqué Pb I n°10, et des lentilles de Fresnel mais ces possibilités sont limitées pour l'instant au domaine des rayons X mous ($h\nu \leq 500\,\text{eV}$).

Pour la justification des 11 électrons libres par atome de Na voir aussi : Ex. V 27.

• Exercice 31 : Réflectivité des métaux dans l'infrarouge. Relation de Hagen-Rubens

La constante diélectrique complexe d'un gaz d'électrons libres est de la forme $\tilde{\varepsilon}_r = 1-\omega_p^2/(\omega^2 - i\omega/\tau) = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ avec $\omega_p^2 = Ne^2/m\varepsilon_o$ dans laquelle N représente la densité des électrons libres du métal considéré.

a) Montrer que dans l'infrarouge $(\omega \gg \omega_p, 1/\tau)$: $\varepsilon_2 \gg |\varepsilon_1|$.

En déduire l'expression simplifiée (en fonction de ε_2 seul) du coefficient de réflexion en amplitude, r, à incidence normale.

b) Etablir la relation entre ε_2 et la conductivité électrique statique σ_0. En déduire que dans l'infrarouge, le coefficient de réflexion en intensité des métaux, R, peut se mettre sous la forme (relation de Hagen-Rubens) : $R = 1 - A(\omega/\sigma_o)^{1/2}$ ou bien: $R = 1 - \alpha\lambda^{-\frac{1}{2}}$. Expliciter A. Donner la valeur numérique de α dans le cas du sodium avec : $\sigma_0 = 2,1\ 10^5\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Solution :

a) Loin en amont de la fréquence de plasma, dans l'I.R : $\omega = 10^{12}$ rad. / sec ; $\tau^{-1} \approx 10^{14}$ sec^{-1} ; $\omega_p \approx 10^{16}$ rad. / sec (pour $\hbar\omega p \approx 6\,\text{eV}$).

$\tilde{\varepsilon} \approx -i\omega_p^2/\omega\tau \approx -i\varepsilon_2$.

A incidence normale $r = (1-n)/(1+n)$ avec $n = \sqrt{\tilde{\varepsilon}_r} \approx \sqrt{i\varepsilon_2}$.

b) $$R = \frac{1+\varepsilon_2 - \sqrt{2\varepsilon_2}}{1+\varepsilon_2+\sqrt{2\varepsilon_2}} \approx 1 - 2\sqrt{\frac{2}{\varepsilon_2}}$$

Or $\varepsilon_2 \approx Ne^2\tau/m\varepsilon_0\omega = \dfrac{\sigma_0}{\varepsilon_0\omega}$ (résultat que l'on obtient soit en explicitant ω_p et en comparant à $\sigma = Ne^2\tau/m$, soit de façon plus générale par $\tilde{\sigma} = \sigma_1 - i\sigma_2 = i\omega\varepsilon_0(\varepsilon_1 - i\varepsilon_2)$: *cf.* Pb IV 5), d'où la relation demandée : $R = 1 - A(\omega/\sigma_0)^{1/2}$ avec $A = 2(2\varepsilon_0)^{1/2} = 8\cdot 10^{-6}$. On peut mettre ce résultat sous la forme $R = 1 - \alpha\lambda^{-1/2}$ avec $\alpha = 8\cdot 10^{-5}$ dans le cas du sodium.

Remarque. Cet exercice et celui qui précède, traitent des propriétés optiques des métaux dans les deux limites extrêmes : α) rayons X : $n = 1-\delta$ (transparence quasi totale) et β) IR: $R \approx 1$ (réflexion quasi totale). Pour plus de détails voir R.W. Christy *American Journal of Physics* 40 (1972) 1403.

PROBLÈMES

- **Problème n°1 : Energie et densité électronique superficielles des métaux. Modèle de Breger et Zukovitski**

On considère une lame métallique indéfinie dans le plan xOy et d'épaisseur L suivant l'axe Oz.

a) En appliquant les conditions cycliques (C.L.P.) de période L suivant x et y et les conditions aux limites fixes sur les parois du film suivant Oz, donner l'expression de la fonction d'onde des électrons libres contenus dans le film, soit $\Phi(x, y, z)$.

b) Comparer la quantification des composantes du vecteur d'onde k obtenue en utilisant les C.L.P. dans les trois directions à celle imposée, ici, par les conditions aux limites fixes (C.L.F.) le long de l'axe z. Montrer que ces dernières entraînent l'exclusion d'états tels que $k_z = 0$ ce qui conduit à reporter les électrons correspondants à la surface de Fermi.

En déduire l'expression de l'énergie E^0 nécessaire à la création d'une surface unitaire.

A.N. : évaluer E^0 avec $k_F = 1\ \text{Å}^{-1}$ soit $E_F = 3,8\,\text{eV}$.

c) A partir de l'expression de $\Phi(x, y, z)$ et en sommant sur tous les vecteurs d'onde possibles, préciser l'évolution de la densité électronique n (z) au voisinage de la surface et indiquer l'allure de la courbe correspondante.

Préciser numériquement la distance minimale z_0 au bout de laquelle $n(z) = n_0$ (densité électronique du matériau massif).

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) = 3,8\ \text{eV} \cdot \text{Å}^2$$

Solution :

a) Rappelons que quand on utilise les conditions aux limites fixes sur les parois d'une cavité cubique de côté L — *cf.* Ex. IV-7 — la fonction d'onde des électrons libres est de la forme.

$$\Phi(x, y, z) = \left(\frac{8}{L^3}\right)^{1/2} \sin k_x x \cdot \sin k_y y \cdot \sin k_z z$$

avec $k_x = n_x\frac{\pi}{L}$, $k_y = n_y\frac{\pi}{L}$, $k_z = n_z\frac{\pi}{L}$ et $k_{x,y,z} > 0$ soit n_x, n_y, n_z entiers > 0.

Quand on utilise les conditions cycliques de Born-Von Karman, on obtient :

$$\Phi(x, y, z) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}$$

avec $k_x = n_x\frac{2\pi}{L}$, $k_y = n_y\frac{2\pi}{L}$, $k_z = n_z\frac{2\pi}{L}$ et $n_x, n_y, n_z = \mathbf{Z}$

Ici la fonction d'onde sera en $\sin k_z z$ pour satisfaire aux conditions aux limites fixes suivant Oz $[\Phi(x, y, 0) = \Phi(x, y, L) = 0]$ et en $e^{i(k_x x + k_y y)}$ suivant Ox et Oy pour satisfaire aux conditions cycliques de B.V.K.

Le résultat final sera donc le suivant :

$$\Phi(x, y, z) = \left(\frac{2}{L^3}\right)^{1/2} \sin k_z z \cdot \exp i(k_x x + k_y y)$$

b) L'utilisation des conditions cycliques a pour conséquence la division de l'espace de vecteurs d'onde en réseau de cellules parallélépipèdiques de dimensions $(2\pi/L) \times (2\pi/L) \times (2\pi/L)$ (voir fig. 30-a) alors que l'utilisation des conditions aux limites fixes suivant Oz entraîne la formation de cellules de dimensions $(2\pi/L) \times (2\pi/L) \times (\pi/L)$ limitée au demi espace des $k_z > 0$ et dans lequel les valeurs de $k_z = 0$ sont exclues (voir figure 30-b).

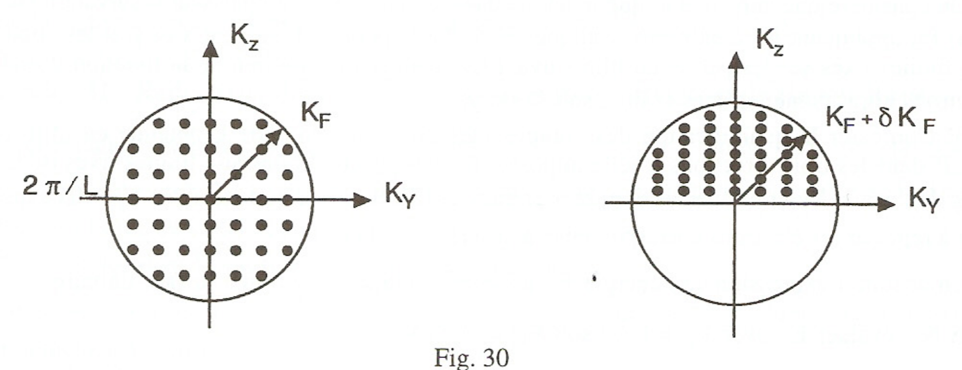


Fig. 30

L'accroissement d'énergie du gaz d'électrons représente l'énergie superficielle $2E_s^0L^2$ des deux surfaces créées ; pour évaluer simplement cette quantité, il suffit d'observer que tout se passe comme si tous les électrons contenus dans le plan équatorial avaient atteint l'énergie de Fermi.

Leur énergie cinétique initiale est, en moyenne, $\bar{E} = \dfrac{E_F}{2}$: cas d'un gaz d'électrons à deux dimensions et donc à densité d'états constante (*cf.* Ex.11,14). Leur nombre dn est tel que $dn = 2 \cdot \dfrac{\pi k_F^2}{(2\pi/L)^2}$. Leur énergie finale étant E_F, l'écart ΔE est : $\Delta E = \dfrac{k_F^2 L^2}{2\pi} \cdot \dfrac{E_F}{2}$.

Cet écart correspond à la formation de deux interfaces (C.L.F.) d'aire L^2 (de part et d'autre de la lame) soit $E_0 = \dfrac{\Delta E}{2L^2} = \dfrac{k_F^2 E_F}{8\pi}$.

On notera que dans l'Ex.7 on évaluait l'accroissement de k_F et de E_F lié à la diminution de l'épaisseur L_z de la lame. Ici on néglige cet accroissement (E_F est inchangé) pour n'évaluer que l'accroissement de l'énergie de l'ensemble de N électrons lié à l'interdiction $k_z = 0$. Ce dernier résultat ne dépend que de l'emploi des C.L.F. et est indépendant de L_z, il s'applique donc à une lame d'épaisseur macroscopique.

Application numérique : $k_F = 1$ Å^{-1}; $E_F = 3{,}8$ eV; $E_0 = 0{,}15$ eVÅ^{-2}.

La valeur estimée est bien du même ordre de grandeur que celle accessible à l'expérience (1–2 J.m^{-2}) mais la présente démarche n'introduit pas d'anisotropie liée aux densités électroniques superficielles qui dépendent de l'orientation cristallographique des faces concernées. Cette prise en compte ne présente aucune difficulté puisqu'il suffit de faire intervenir la densité électronique superficielle, n_s, spécifique à chaque face pour l'évaluation d'une part de l'énergie initiale d'un électron dans le plan $k_z = 0$ soit

$$\bar{E} = \frac{E_F(2d)}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)(2\pi n_s)$$

et, d'autre part, pour l'évaluation de fraction des électrons, n_s, qui partant de E_F (2d) va atteindre E_F (3d). L'ex. 15 illustre cette démarche.

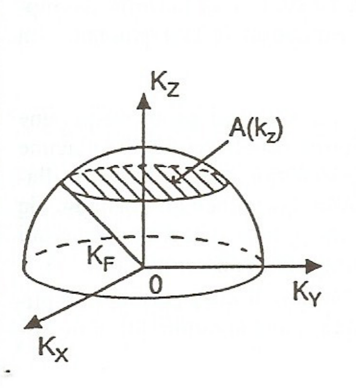
c) Dans l'espace direct la répartition de la densité électronique n (z) s'obtient en sommant le produit $\Phi\Phi^x$ sur tous les vecteurs d'onde possibles tout en tenant compte des 2 électrons (↑↓) par cellule.

On obtient :

$$n(z) = \sum_{|\vec{k}| \le k_F} \Phi\Phi^x = \frac{2}{L^3} \int_{|\vec{k}| \le k_F} \sin^2 k_z z \cdot dk_x dk_y dk_z \cdot \frac{L^3}{2\pi^3}$$

soit en passant en coordonnées cylindriques (voir Fig 31) :

$$n(z) = \frac{1}{\pi^3} \int_0^{k_F} dk_z \int_0^{(k_F^2 - k_z^2)^{1/2}} 2\pi k_r \cdot dk_r \cdot \sin k_z z .$$



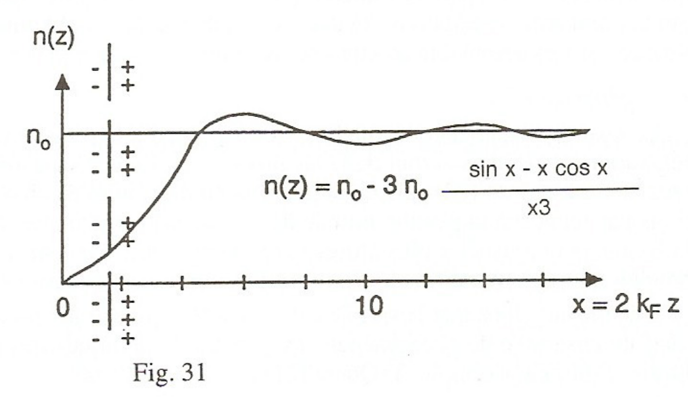


Fig. 31

$$\text{Tous calculs faits on obtient : } n(z) = \frac{k_F^3}{3\pi^2}\left(1 - 3\frac{\sin 2k_F z - 2k_F z \cdot \cos 2k_F z}{(2k_F z)^3}\right).$$

Quand $k_F z$ est très grand, la densité n (z) tend vers $k_F^3/3\pi^2$ qui n'est autre que la densité électronique n_0 dans le cristal infini ; en posant $2k_F z = x$, on constate que l'évolution de n (z) obéit à une relation de la forme $n(z) = n_0\left(1 - \frac{3\sin x}{x^3} + \frac{3\cos x}{x^2}\right)$ dont l'allure est représentée sur la figure 31.

Partant de la valeur nulle pour x = 0 la densité électronique atteint pour la première fois la valeur n_0 pour

$$\text{tg } x = x \text{ soit } x_0 \approx 4,5 \quad \text{et } z_0 \approx \frac{4,5}{2k_F} \approx 2{,}25\text{Å}.$$

On constate que si on impose à la probabilité de présence des électrons de s'annuler sur les surfaces, la compression du gaz qui en résulte est très faible puisque l'épaisseur de la région partiellement désertée est de l'ordre de la distance interréticulaire.

De fait, la densité électronique ne s'annule pas strictement à la surface si l'on définit sa position comme celle du plan à partir duquel la densité volumique des charges positives (associée à la présence des ions) passe brutalement de $n_0|e|$ à zéro.

Quel que soit le choix arbitraire concernant la position de la surface, le constat ci-dessus, entraîne l'existence d'une couche dipolaire à la surface du métal — Voir Fig 31 b —.

Remarques :

1°) La suite du problème consisterait à chercher l'évolution de la fonction potentiel, V(z), par intégration de l'équation de Poisson à une dimension : $\frac{d^2V(z)}{dz^2} = -\frac{\rho(z)}{\varepsilon}$ avec $\rho(z)$ incluant les charges des ions et les oscillations de densité électronique, n (z). Une telle démarche permet d'évaluer la hauteur de la barrière de potentiel qui maintient les électrons enfermés dans la lame.

2°) Toute interface entre un métal et le vide va induire des oscillations de la densité électronique au voisinage de l'interface. Ce sera aussi le cas, à l'intérieur du métal, autour d'une lacune atomique. Dans ce cas on peut considérer que la cavité ainsi formée est approximativement sphérique, ce qui conduit à des oscillations de densité électronique (oscillations de Friedel) dont la forme asymptotique est très semblable à celle obtenue pour l'interface plane à l'exception de la dépendance en r^{-3} au lieu de z^{-2}.

Le résultat essentiel concerne l'existence d'oscillations de densité électronique qui provoque une relaxation des atomes autour de la lacune, car ces atomes sont soit attirés vers le centre de la lacune (Au) soit repoussés (Al) suivant la position du maximum de champ électrique associé à ces oscillations par rapport à la positon initiale de ces atomes. Une impureté atomique située au voisinage de la lacune peut ainsi être plus attirée par la lacune que les atomes du métal hôte (Cu dans Al) ce qui conduit à l'agglomération en amas de telles impuretés (zones de Guinier-Preston).

On constate donc que le simple calcul académique sur les conditions aux limites permet d'expliquer un ensemble de phénomènes aux incidences pratiques très importantes notamment en métallurgie. (Voir, par exemple, Y. Queré [21] p. 139 et la suite).

• Problème n°2 : Conductivité électrique en continu. Influence d'un champ magnétique

Dans un métal« normal » (cuivre) les « porteurs » de charge, responsables du courant électrique, sont les électrons « libres », de charge électrique q ($q = -q_e$), de masse m, et en nombre n par unité de volume.

1°) On place un morceau de cuivre, supposé pour l'instant indéfini, dans une induction magnétique $\vec{B}$, constante et uniforme. On choisit la direction et le sens de l'axe Oz du trièdre de référence identiques à ceux de $\vec{B}$: $\vec{B} = (0, 0, B_z \equiv B)$, ou $\vec{B} \equiv B\vec{e}_z$, avec $|\vec{e}_z| \equiv 1$.

a. Montrer que SI les électrons étaient libres, leur vitesse instantanée $\vec{v}$ serait donnée, en l'absence de champ électrique, par

$$v_x = -v_\perp \sin\omega t,\ v_y = v_\perp \cos\omega t,\ v_z = Cte,\ \text{avec } v_\perp \equiv |\text{projection de } \vec{v} \text{ sur } xOy|,$$

à condition que ω ait une valeur bien particulière : $\omega = -\omega_c$. Exprimer la « pulsation cyclotron » ω_c en fonction de q, m et B. Calculer sa valeur numérique $|\omega_c|$ pour des électrons dans une induction de 1 tesla.

b. On superpose à $\vec{B}$ un champ électrique $\vec{E} = (E_x, E_y, E_z)$ constant, uniforme et d'orientation quelconque par rapport aux axes Oxyz.

α. Ecrire le principe fondamental de la dynamique pour un électron de vitesse moyenne (de dérive) $\vec{u}$ dans les champs $\vec{E}$ et $\vec{B}$ et qui est soumis à une force de frottement de la forme $-m\vec{u}/\tau$ (τ : temps de vol).

β. En l'appliquant au régime permanent, en déduire une relation vectorielle entre la densité de courant $\vec{j}$, le champ électrique $\vec{E}$ et le vecteur unitaire $\vec{e}_z$, généralisant la loi d'Ohm $\vec{j} = \sigma\vec{E}$, et faisant intervenir le nombre sans dimensions $(\omega_c\tau)$.

γ. Projeter cette relation sur les axes (x y z) et, en résolvant les équations obtenues par rapport aux composantes de $\vec{j}$, montrer que l'on a :

$$\begin{bmatrix} j_x \\ j_y \\ j_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}, \qquad (1)$$

où les composantes σ_{uv} (u et v = x, ou y, ou z) de la matrice représentative du « tenseur de conductivité » sont des fonctions de σ et de $(\omega_c\tau)$ que l'on donnera (σ étant la conductivité pour B = 0).

δ. La relation tensorielle ci-dessus signifie que, en présence d'un champ magnétique $\vec{B}$, la densité de courant $\vec{j}$ N'est PAS, en général, parallèle au champ électrique $\vec{E}$. Cependant, pour un métal, et même avec des valeurs de B assez élevées, l'anisotropie correspondante est très faible, de sorte que $\vec{j} \approx \sigma\vec{E}$: afin de préciser le degré de cette approximation pour du cuivre avec B = 1 T et $\tau = 2,4 \cdot 10^{-14}$ s, montrer, à l'aide d'un calcul numérique, que les trois termes diagonaux σ_{uu} sont pratiquement égaux (à combien près ?) et que les termes non diagonaux σ_{uv} $(u \neq v)$ qui ne sont pas nuls ne sont qu'une très faible fraction (laquelle ?) des précédents.

2°) Les phénomènes liés à l'anisotropie ci-dessus sont surtout importants dans les semi-conducteurs et ils dépendent de la géométrie du système étudié.

• *Géométrie « de Hall »* (fig. 32). Le siège du courant électrique continu est un barreau de section droite rectangulaire et de longueur pratiquement infinie : cela impose à la densité de courant $\vec{j}$, uniforme sur toute la section droite, une direction et un sens bien déterminés, par exemple ceux de l'axe Ox :

$$\vec{j} = j_x \ (\equiv j, 0, 0).$$

α. En utilisant les équations (1) dans ces conditions, montrer que :

1. Il existe dans le conducteur en régime permanent un champ électrique transverse E_y (dit « champ de Hall ») proportionnel à E_x ;

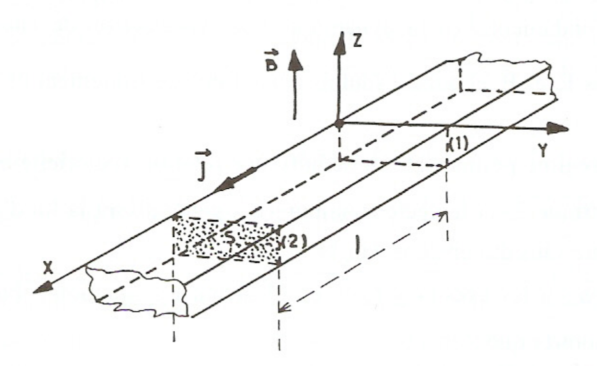


Fig. 32

2. La résistance d'un morceau de barreau, de longueur ℓ, n'est pas modifiée par rapport à sa valeur en l'absence de champ magnétique (pas de « magnétorésistance »).

β. On écrit traditionnellement le champ électrique de Hall sous la forme $E_y = R_H j_x B$, où R_H est la « constante de Hall » : exprimer R_H en fonction des données. Montrer que la mesure de R_H et de la conductivité σ permet de déterminer la mobilité μ des porteurs de charge (μ = vitesse des particules par unité de champ).

γ. Sur une figure analogue à la figure 32 préciser le sens de $\vec{E}_y$ pour un métal « normal » comme le cuivre, et donner une interprétation physique de ce champ électrique (Conseil : en régime permanent, la composante transverse de la force résultante sur les électrons libres est nulle).

δ. Le barreau de la figure 32 supposé en cuivre et immobile dans le laboratoire est, comme l'on sait, soumis à la force de Laplace que l'on dit « magnétique ». Donner l'expression de cette force par unité de volume du barreau, et préciser son sens sur une figure analogue à la figure 32. Puisque la composante transverse de la force résultante sur les électrons de conduction est nulle (*cf.* question γ ci-dessus) c'est qu'une force s'exerce sur le reste du conducteur, immobile : préciser le sens et le module de la force électrique par unité de volume exercée par le champ de Hall E_y sur les ions Cu^+ du barreau, supposé électriquement neutre. Conclusion ?

ε. Pour B = 1 T et $|j_x| = 1 \text{A/mm}^2$, calculer l'ordre de grandeur de la valeur numérique de $|E_y|$

– dans un métal $(n \sim 10^{22} \text{cm}^{-3})$, $|E_y|$ en μV/cm

– dans un semi-conducteur $(n \sim 10^{16} \text{cm}^{-3})$, $|E_y|$ en V/cm.

Dans une mesure de l'effet Hall sur du sodium métallique, on a trouvé $|E_y| = 25 \mu\text{V/cm}$ pour j = 1000 A/cm^2 et $B = 1\text{T}$. Calculer le nombre d'électrons de conduction par cm^3 impliqué par cette observation, et comparer-le au nombre d'atomes dans 1cm^3 de sodium, soit n(Na) = 2,53 10^{22}cm^{-3}.

(q,m)

Enoncé inspiré du concours d'entrée aux INSI 1972.

Solution :

1°) a) Les électrons animés d'une vitesse $\vec{v}$ sont soumis à la force de Lorentz :

$$\vec{F}_L = q\vec{v} \wedge \vec{B} = m\frac{d\vec{v}}{dt}.$$

Rapportée au repère cartésien, l'équation du mouvement devient :

$$\left.\begin{aligned} \frac{dv_x}{dt} &= v_y\omega_c \quad (1)\\ \frac{dv_y}{dt} &= -v_x\omega_c \quad (2)\\ \frac{dv_z}{dt} &= 0 \quad (3) \end{aligned}\right| \text{ en posant } \omega_c = \frac{qB}{m} \quad (\omega_c < 0 \text{ car } q = -q_e < 0)$$

En combinant (1) et (2), on obtient $\frac{d^2v_x}{dt^2} = -\omega_c^2 v_x$ qui admet une solution de la forme $v_x = A\sin(\omega_c t + \varphi)$ et entraîne $v_y = A\cos(\omega_c t + \varphi)$ . .

Les conditions initiales $v_x(t = 0) = A\sin\varphi$, $v_y(t = 0) = A\cos\varphi$ permettent d'évaluer A $A = [v_x^2(t = 0) + v_y^2(t = 0)]^{1/2} = v_\perp$, et conduisent au résultat :

$$v_x = v_\perp \sin(\omega t + \varphi)\ ,\ v_y = v_\perp \cos(\omega t + \varphi)\ ,\ v_z = \text{cste}$$

en posant $\omega = -\omega_c \cdot |\omega_c| = 0,175 \cdot 10^{12}$ rad/sec.

b.α. $m d\vec{u}/dt = q\vec{E} + q\vec{u} \wedge \vec{B} - m\vec{u}/\tau$.

β. La recherche de la solution permanente $\left(\frac{d\vec{u}}{dt} = 0\right)$ entraîne la relation

$$\vec{u} = \frac{q\tau}{m}\vec{E} + \frac{q\tau B}{m}(\vec{u} \wedge \vec{e}_z)$$

soit $\vec{u} = \mu\vec{E} + \omega_c\tau(\vec{u} \wedge \vec{e}_z)$ d'où $\vec{j} = Nq\vec{u} = Nq\mu\vec{E} + (\omega_c\tau)(\vec{j} \wedge \vec{e}_z)$.

La projection sur les axes donne :

$$j_x = Nq\mu E_x + \omega_c\tau j_y \ ; \quad j_y = Nq\mu E_y - \omega_c\tau j_x \ ; \quad j_z = Nq\mu E_z ,$$

avec $\mu = q\tau/m$.

γ. On obtient après réarrangement :

$$\begin{vmatrix} j_x \\ j_y \\ j_z \end{vmatrix} = \frac{\sigma}{1 + \omega_c^2\tau^2} \begin{vmatrix} 1 & \omega_c\tau & 0 \\ -\omega_c\tau & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \omega_c^2\tau^2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{vmatrix} .$$

avec $\sigma = Nq^2\tau/m$ (obtenu en posant B = 0).

δ. On constate que seul σ_{zz} est strictement égal à la conductivité σ en l'absence de B. Comme $\omega_c\tau$ est égal à 4.10^{-3}, les 2 autres termes diagonaux σ_{xx} et σ_{yy} ne diffèrent de σ qu'à 16.10^{-6} près (en valeur relative et par défaut) alors que la valeur relative des termes non diagonaux σ_{xy} et σ_{yx} ne représentent que les $4/1000$ de σ.

2°) α) Dans la géométrie de Hall, $j_y = 0$ soit

$$\sigma_{yx}E_x + \sigma_{yy}E_y = 0 \Rightarrow E_y = -\frac{\sigma_{yx}}{\sigma_{yy}}E_x = \omega_c\tau E_x .$$

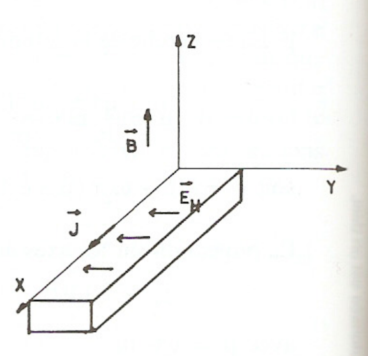
En portant cette valeur de E_y dans l'expression de la densité de courant suivant x soit $j_x = \frac{\sigma}{1+\omega_c^2\tau^2}(E_x + \omega_c\tau E_y)$, on obtient $j_x = \sigma E_x$ qui indique bien que la résistivité du barreau n'est pas modifée par la présence du champ magnétique.

β) A partir des 2 relation établies ci-dessus ($E_y = \omega_c\tau E_x$ et $j_x = \sigma E_x$) et en explicitant ω_c et σ, on obtient : $E_y = \frac{1}{nq}j_xB$ soit $R_H = \frac{1}{nq}$.

Or $\sigma = nq\mu = \frac{\mu}{R_H}$: la mesure de la constante de Hall et de la conductivité permet effectivement de déterminer la mobilité des porteurs de charges — $\mu = R_H \cdot \sigma$ — à condition qu'il n'y ait, comme ici, qu'un seul type de porteurs. (Pour 2 types de porteurs voir Ex. V 18 et V 19).

Si le courant est assuré par un transport d'électrons E_y est négatif quand E_x est positif ($\omega_c < 0$). On peut retrouver ce résultat en considérant qu'en régime permanent la force transversale $\vec{F} = q\vec{u} \wedge \vec{B} + q\vec{E}_y$ est nulle, soit $\vec{E}_y = \vec{B} \wedge \vec{u}$.

γ) Le champ de Hall pour le cuivre est représenté sur la figure ci-contre.



Si $j_x > 0, E_y < 0$ quand le courant est créé par un déplacement d'électrons ($\vec{j} = nq\vec{u}$ soit $u_x < 0$ car $q = -|q_e|$).

Si $j_x < 0, E_y > 0$ quand le courant est créé par un déplacement de charges + ($\vec{j} = n_+q_+\vec{u}$ soit $u_x > 0$).

En conséquence, le sens du champ électrique de Hall (le signe de la tension de Hall) permet de déterminer la nature des porteurs majoritaires (électrons ou trous).

δ. Un volume unitaire parcouru par un vecteur densité de courant $\vec{j}$ uniforme est soumis à la force de Laplace $\vec{F} = (\vec{j} \wedge \vec{B})$.

Pour $\vec{j} = j_x\vec{e}_x$ avec $j_x > 0$ et $\vec{B} = B \cdot \vec{e}_z$ avec $B > 0$ on a $\vec{F} = F \cdot \vec{e}_y$ avec $F = -j.B$.

On peut retrouver cette force (son module et son sens) en considérant qu'elle est créé par le champ électrique de Hall agissant sur les ions : $\vec{F}_e = nq_i\vec{E}_y = -nq_i\vec{u} \wedge \vec{B} = \vec{j} \wedge \vec{B}$.

ε. Application numérique :

Comme la constante de Hall est inversement proportionnelle à la densité volumique des porteurs de charge, le champ électrique est beaucoup plus faible dans les métaux que dans les semi-conducteurs :

$$E_y = 6{,}25\ \mu\,\text{V/cm}\ (n = 10^{22}\,\text{cm}^{-3}),\ E_y = 6{,}25\ \text{V/cm}\ (n = 10^{16}\,\text{cm}^{-3}).$$

Le champ électrique de Hall dans le sodium métallique serait de $2{,}5\,\mu$ V/cm pour une densité de courant $j = 1\ \text{A/mm}^2$, la concentration électronique correspondante est donc $n = 2{,}5\ 10^{22}\text{cm}^{-3}$ alors qu'à partir de la masse atomique et de la masse volumique on obtient $n = 2{,}53\ 10^{22}\text{cm}^{-3}$.

• Problème n°3 : Microscope tunnel

On considère deux plaques métalliques de même composition parallèles entre elles et séparées l'une de l'autre par un intervalle vide, d'épaisseur s. Le métal constituant les deux plaques est caractérisé par son énergie de Fermi E_F et son énergie potentielle d'extraction ϕ. On applique une différence de potentiel entre les 2 plaques de telle manière que l'une des 2 plaques est au potentiel zéro, l'autre au potentiel $V > 0$ et le champ électrique régnant dans l'intervalle est uniforme.

1°) Représenter la position des niveaux de Fermi ainsi que la variation du niveau du vide quand on passe d'une plaque à l'autre parcourant l'axe z (dans l'hypothèse où $eV < E_F$).

2°) Evaluer le nombre d'électrons n (par unité de volume) qui, situés dans une des plaques, ont l'énergie suffisante et la direction satisfaisante pour pouvoir occuper des places disponibles dans l'autre plaque. On se place dans les hypothèses simplificatrices suivantes : $T = 0°K$; $eV \ll E_F$. On devra donc évaluer la densité électronique contenue dans une fraction, $\Delta\Omega$, de la couronne sphérique comprise entre 2 sphères de rayon k_{F1} et k_{F2} avec $\Delta\Omega = 1/6$ sterad. (valeur arbitraire).

3°) En fait la probabilité, P(E), pour que de tels électrons traversent la barrière de potentiel située dans l'intervalle $0 \le z \le s$ est donnée en mécanique quantique par (approximation de W.K.B) :

$$P(E) = e^{-a} \quad \text{avec} \quad a = 2\int_0^s |k(z)|\,dz$$

dans laquelle $|k(z)|$ représente le module du vecteur d'onde (imaginaire) de l'électron en un point (z) situé dans la barrière.

En considérant que les électrons passant de l'électrode 1 à l'électrode 2 ont une composante k_z telle que $k_z \approx k_F$ montrer que P(E) prend la forme $P(E) = e^{-2k_0 s}$. Expliciter k_0.

4°) En déduire l'expression de la densité du courant j_z circulant entre les deux électrodes et montrer qu'elle prend la forme : $j_z = AVe^{-2k_0 s}$ Expliciter A.

5°) Application numérique : $\phi = 0{,}5\text{eV}$; $E_F = 5$ eV; $V = 0{,}05$ V; s = 5Å. Quelles sont les valeurs numériques prises par $2k_0$ (en Å^{-1}), A (en $\Omega^{-1}\text{m}^{-2}$) et j (en A/cm^2).

6°) En fait l'une des électrodes est constituée d'une pointe très fine (terminée par un atome!) sans que cette forme ne modifie sensiblement les résultats ci-dessus. Sachant qu'il est possible de discerner des variations relatives de courant de l'ordre de 10%, évaluer la variation de s, soit Δs susceptible d'être ainsi discriminée (résolution en profondeur du microscope Tunnel) pour s = 5Å.

7°) Evaluer la résolution latérale L du microscope sachant que l'essentiel du courant circule (entre la pointe et la 2° électrode) à l'intérieur de l'angle solide $\Delta\Omega$ ($\approx \pi L^2 / s^2$).

(e, $\hbar$, m)

◦ ***Solution :***

1°) Voir Fig. 33. Si l'électrode 2 est portée à un potentiel V positif par rapport à l'électrode 1, le niveau de Fermi E_{F2} sera décalé vers le bas de eV par rapport à E_{F1} car il s'agit d'un diagramme d'énergie des électrons.

2°) Les électrons susceptibles de circuler de 1 vers 2 (associés à un courant > 0 en sens inverse) doivent non seulement avoir une énergie comprise entre $E_{F1} - eV$ et E_{F1} mais aussi la bonne direction k_z.

A 0° K, on considère donc (voir l'énoncé) qu'ils sont contenus dans le volume, v, hachuré sur la figure 34.

Le nombre, n, d'électrons contenus dans v est :

$$n = 2\,(\uparrow\downarrow)\; v/8\pi^3 \quad \text{avec } v = \frac{1}{6}4\pi k_F^2 \delta k_F \quad \text{et } \delta k_F = k_{F1} - k_{F2} \approx k_F eV/2E_{F1}$$

compte tenu de $\hbar^2 k_{F2}^2/2m = E_{F1} - eV$. D'où : $n = \dfrac{2m}{3h^2} k_F eV$,

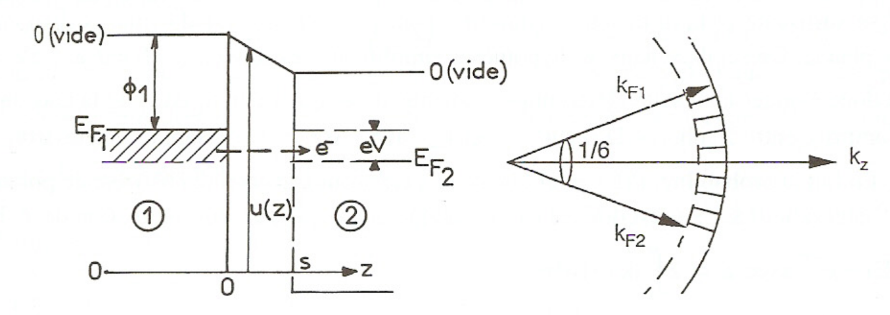


Figure 33 Figure 34

3°) Les n particules ci-dessus ont l'énergie cinétique E_F dans les électrodes. Dans la barrière de potentiel trapézoïdale de hauteurs $E_F + \phi$ et $E_F + \phi$ - eV (mesurées à partir du bas de la bande de conduction), elles ont un vecteur d'onde k imaginaire pur tel que :

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} - u(z) = -\phi(z) = -\phi + eEz$$

d'où $|k| = \dfrac{\sqrt{2m}}{\hbar}[\phi - eEz]^{1/2}$. L'intégration proposée conduit à l'expression de « a » :

$$a = \frac{4}{3}\frac{\sqrt{2m}}{eE\hbar}\left[(\phi)^{3/2} - (\phi - eV)^{3/2}\right]$$

avec E.s = V. Comme $eV \ll \phi$, on obtient $P = \exp - 2k_0 s$ avec $k_0 = \dfrac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}$

4°) La densité de courant circulant entre les électrodes correspond à $|j_z| = n\,P\,e\,v_z = n\,P\,e\,v_F$

d'où : $j = A.V\,e^{-2k_0 s}$ avec $A = \dfrac{8\pi m e^2}{3h^3} E_F$.

Dans le cadre des approximations faites $(eV \ll \phi)$, la relation j = f(V) est linéaire (en V) c'est le régime ohmique.

5°) $2k_o = 0{,}72\,\text{Å}^{-1}$; $A = 5{,}4.10^{14}\,\Omega^{-1}\text{m}^{-2}$; $j = 7{,}5.10^7$ A/cm^2 (noter que j correspond à 7,5 nA/Å^2).

6°) $-2k_0 s = \text{Log}\,j - \text{Log}\,AV$; $|\Delta s| = \dfrac{1}{2k_0}\left|\dfrac{\Delta j}{j}\right|$ soit $\Delta s = 0,14$ Å.

7°) $\text{tg}\theta = L/s$; $\theta \approx 13°$; $L = s\sqrt{\Delta\Omega/\pi} = 1{,}15$Å.

Dans le microscope tunnel la résolution en profondeur est meilleure que la résolution latérale.

Commentaire sur l'effet tunnel et la microscopie tunnel

Les premières questions de l'exercice sont relatives à l'effet tunnel proprement dit. Elles pourraient donc préfigurer d'autres études concernant la physique du solide comme les jonctions métal-isolant-métal (MIM) ou les diodes tunnel (voir [16] p. 185: L. Esaki, Prix Nobel Physique 1973).

Le calcul développé ici n'est applicable que dans l'hypothèse $eV \ll \phi$ — région ohmique —. Voir J.G. Simmons, Journal of Applied Physics 34-1963 p 1793 qui établit plus rigoureusement la loi j = AV exp. $-2\,k_0\,s$ mais avec $A = (e^2/\hbar)\,(k_0/4\pi^2 s)$ —

A $T \neq 0°$, la densité électronique sera donnée par : $n\ \alpha \int g_1(E)\,f_1(E)\,P(E)\,g_2(E)\,f_2(E)\,dE$

dans laquelle $g_1(E)$ et $g_2(E)$ représentent la densité des états occupés dans l'électrode 1 et disponibles dans l'électrode 2; $f_1(E)$ et $f_2(E)$ représentent (F.D) la probabilité d'occupation de ces états ($f_2 = 1 -$ F.D car, en 2, il s'agit d'états vacants).

La dernière partie du problème concerne le microscope tunnel inventé par G. Binnig et H. Rohrer (Helvelica Phys. Acta 55-1982-726) qui leur a valu le prix Nobel de Physique en 1986.

La Fig. 35 représente une version de ce microscope et la Fig. 36 une image obtenue avec un tel appareil.

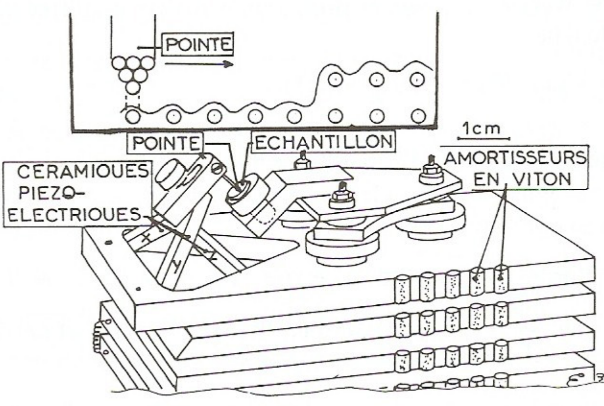


Fig. 35

Pour visualiser les surfaces à l'échelle atomique, il suffit (!) de déplacer une pointe très fine (terminée par un atome) au voisinage de la surface de l'objet (en xOy) en suivant une trame de télévision (déplacement assuré par des céramiques piézoélectriques) pendant que l'on mesure en chaque point le courant tunnel.

En réalité on peut opèrer à courant constant (donc s = constant) et on repère le déplacement en z de la pointe, via la mesure du courant d'asservissement.

Les variations de hauteur (topographie) de la surface sont donc décelables à ±0, 1 Å avec une résolution latérale de l'ordre de 1Å (les résultats numériques du problème sont parfaitement réalistes : I = quelques nA ; V = 100 mV, ce qui permit de visualiser les atomes d'une surface (Si 7×7). Néanmoins ce que mesure aussi le microscope tunnel, ce sont les densités d'états locales (voir l'expression ci-dessus) et si l'on peut faire spectroscopie de ces états on peut aussi avoir des difficultés dans l'interprétation des images. Ainsi sur la surface de graphite représentée Fig. 36 on ne discerne qu'un atome par maille élémentaire sur deux (comparez l'image avec le graphite étudié en Ex. I n°17).

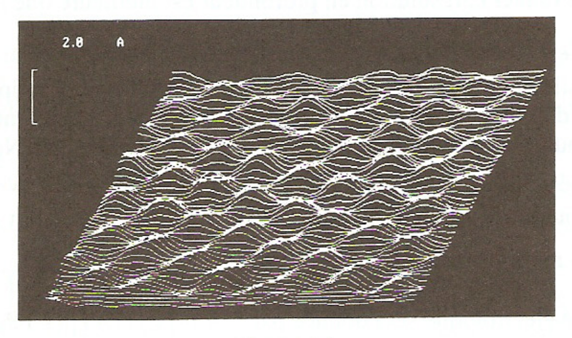


Figure 36

Dans l'invention de Binning et Rohrer on ne sait ce qu'il faut le plus admirer, la simplicité de l'idée, l'optimisme dans sa mise en chantier ou la finesse de l'exécution. En effet, si la résolution en z est de 0,1Å encore faut-il que l'amplitude des vibrations mécaniques parasites soit inférieure à cette résolution.

Commentaire sur l'approximation de W.K.B.

L'approximation de Wentzel Kramers et Brillouin (W.K.B.) est utilisée pour intégrer les équations différentielles du type :

$$\Psi''(z) + f(z)\Psi(z) = 0 \qquad (1)$$

On pose $t = \frac{\Psi'}{\Psi}$ soit $\Psi' = t\Psi$ et $\Psi'' = t\Psi' + t'\Psi$.

L'expression 1 devient : $t' + t^2 + f(z) = 0$ (2)

L'approximation d'ordre 1 consiste à écrire $t' = 0$. $t^2 + f(z) = 0$ conduit à $t = \pm i\sqrt{f(z)} = \frac{\Psi'}{\Psi}$ soit $\frac{d\Psi}{\Psi} = \pm i\sqrt{f(z)}\,dz$ d'où $\Psi(z) = \exp \pm i\int\sqrt{f(z)}\,dz$.

L'approximation d'ordre 2 consiste à poser $t' = \pm u'$ avec $u' = i\sqrt{f(z)}$. L'expression (2) devient $\pm u' + t^2 - u^2 = 0$ soit $t = \pm\sqrt{u^2 \pm u'} \approx u\left(1 \pm \frac{u'}{2u^2}\right)$ et $\ln\Psi = \pm\int u dz + \int \frac{u'}{2u} dz$, au total $\Psi(z) = \frac{1}{\sqrt{u}} \exp \pm \int u dz$.

Ici on se limite à l'approximation d'ordre 1 avec, dans l'équation de Schrödinger (1), $f(z) = \frac{2m}{\hbar^2}(E - u(z)) = k_z^2 < 0$.

Donc $\Psi(z) = \exp \pm \int_0^s |k_z| dz$ et la probabilité de transfert d'un électron par effet tunnel à travers une barrière non plate sera : $P(E) = \Psi\Psi^x = \exp -2\int_0^s |k_z| dz = \exp -a$.

- **Problème n°4 :Emission de photoélectrons X ; structures fines d'absorption X (EXAFS); émission Auger et émission X**

Quand on condense N atomes isolés pour former un solide, les électrons de la couche périphérique (électrons de valence) de chaque atome se distribuent dans une bande d'énergie dont le sommet, dans les métaux, est repéré par l'énergie de Fermi E_F. Par contre les électrons (1s, 2s, 2p...) du cœur des atomes se trouvent peu affectés par cette condensation. Chaque énergie de liaison E_L (1s), E_L (2s) conserve son caractère discret et sensiblement sa valeur atomique initiale quand on prend pour origine des énergies l'énergie de Fermi.

1°) Photoélectrons X. a) On irradie un solide avec un flux de photons X monochromatiques (énergie $h\nu$). En tenant compte du potentiel d'extraction ϕ (énergie $e\phi$), préciser la relation (inégalité) que doit satisfaire l'énergie de liaison E_L d'un électron pour α) être susceptible d'absorber un photon : β) être susceptible d'être éjecté dans le vide hors du solide. Quelle est dans ce dernier cas son énergie cinétique E_c .

b) Application numérique. Les énergies de liaison des électrons atomiques du magnésium (Z = 12) et de l'aluminium (Z = 13) sont respectivement : Mg(1s) = 1305 eV; Al (1s) = 1560 eV ; Mg (2s) ≈ 90 eV ; Al (2s) = 118 eV ; Mg(2p) = 51 eV ; Al(2p) = 73 eV.

Un alliage Al/Mg est éclairé successivement par la radiation AlK_α puis MgK_α . Donner l'allure du spectre des photoélectrons X éjectés en précisant l'énergie cinétique de ces photoélectrons. On prendra $e\phi \approx 3eV$ et on ne tiendra pas compte des photoélectrons issus de la bande de conduction.

c) En fait les photoélectrons ainsi créés ne sont pas tous susceptibles de sortir dans le vide car au cours de leur trajet vers la surface, ils subissent une atténuation exponentielle (liée à l'excitation des plasmons) de la forme :

$I = I_0 e^{-z/\lambda}$ avec λ (Å) = $1,8 \frac{E_c^{3/4}}{E_p}$ (E_c et E_p — énergie des plasmons — en eV).

Préciser la valeur numérique de λ pour les photoélectrons Mg(1s) et Mg(2s) excités par Al K_α (on prendra $E_p \approx 12,5$ eV). Préciser pourquoi cette technique permet l'analyse chimique des premières couches atomiques d'une surface ?

2°) Absorption X. On irradie maintenant l'échantillon avec une radiation X continue : 50 eV < $h\nu$ < 2, 5 keV , d'intensité constante sur tout ce domaine spectral. On mesure le spectre des rayons X transmis à travers l'échantillon en forme de film mince pour en déduire l'évolution du coefficient d'absorption. Sachant que le mécanisme principal de l'absorption X est dû à la photoémission (que les photoélectrons sortent ou non de l'échantillon), pouvez-vous donner la position des seuils d'absorption relatif à l'alliage Al/Mg. Indiquer l'allure du spectre d'absorption $\mu(E)$ sachant qu'au delà d'un seuil, l'absorption décroît comme ΔE^{-3} (ΔE : différence entre l'énergie du photon et l'énergie minimale nécessaire pour exciter un électron atomique).

3°) Structures fines (EXAFS). En fait on observe expérimentalement que des faibles oscillations du coefficient d'absorption se superposent, après chaque seuil, à l'allure générale du spectre étudié en 2°. Ces oscillations s'interprètent comme les interférences des ondes (photo)électroniques associées aux photoélectrons éjectés d'un atome et qui se trouvent réfléchis par les atomes voisins pour revenir sur leur site initial.

a) La radiation étant $h\nu$, l'énergie de liaison E_L, quelle est l'énergie cinétique des photoélectrons créés? Quelle est leur vecteur d'onde associé k. Sachant que les premiers voisins se trouvent à la distance r_0, donner la relation entre k (puis $h\nu$) et r_0 pour qu'il y ait interférence entre les ondes photoélectroniques sortantes et celles qui ont fait un aller et retour.

Préciser la position énergétique des 3 premières oscillations au-delà du seuil 1s(K) de l'aluminium en supposant que $r_0 = 3$Å.

b) Une analyse théorique plus détaillée permet d'établir que la variation du coefficient d'absorption $\mu(E)$ autour de sa valeur moyenne en μ_0, obéit au-delà du seuil à la relation :

$$\frac{\mu(E) - \mu_0}{\mu_0} \propto \sum_j \frac{N_j f_j \cdot e^{-2r_j/\lambda}}{k r_j^2} \sin(2\vec{k}\vec{r}_j + \delta)$$

dans laquelle r_j représente la distance entre l'atome émetteur et un de ses « j » premiers voisins. Pouvez-vous donner la signification des différents termes apparaissant dans le 2ème membre notamment : f_j, le terme exponentiel et le terme sinusoïdal ?

4°) Emission Auger et émission X. L'irradiation de l'échantillon par les rayons X a pour effet de laisser des lacunes sur les niveaux électroniques profonds (suite à l'éjection des photoélectrons correspondants). Une lacune électronique est comblée par un électron venant d'une couche supérieure et l'énergie ainsi libérée entraîne soit l'émission d'un photon X soit l'éjection d'un (3°) électron (émission Auger).

a) S'agissant de l'ionisation du niveau 1s de Mg, donner l'énergie des radiations X et l'énergie cinétique des électrons Auger émis. Quel est l'ordre de grandeur de la profondeur d'extraction des électrons Auger. Remarque concernant leur existence dans un spectre des photoélectrons (*cf.* 1°).

b) On remplace l'irradiation X par une irradiation avec des électrons de quelques keV. L'échantillon est l'alliage Al/Mg. Donner l'énergie des radiations X et l'énergie cinétique des électrons Auger ainsi créés. Remarque concernant l'identification des éléments composant un solide ?

$$(\hbar^2/2m = 3,8 \text{ eV Å}^2).$$

Solution

1°) Photoémission X (ou XPS)

a) α : $h\nu > E_L$; β : $h\nu \geq E_L + e\phi$

Conservation de l'énergie $h\nu = E_L + e\phi + E_c$.

b) $h\nu(AlK_\alpha) = E_L(1s) - E_L(2p)$ compte tenu de la règle de sélection $\ell' = \ell \pm 1$.

$h\nu(AlK_\alpha) \approx 1487 eV$; $h\nu(MgK_\alpha) \approx 1254 eV$.

Le spectre des photoélectrons émis va refléter le spectre des énergies de liaison à une translation $h\nu - e\phi$ près (conservation de l'énergie) à condition que l'énergie de la radiation soit suffisante (voir Fig. 37).

Avec Mg(K_α) on obtiendra les raies Mg(2p) = 1200 eV ; Al(2s) = 1178 eV ; Mg(2s) = 1161 eV ; Al(2s) = 1133 eV.

Avec Al(K_α), ces raies auront une énergie cinétique supplémentaire de 233 eV ; en outre la raie Mg(1s) apparaîtra à 179 eV.

c) $\lambda(Mg1s) \approx 7$ Å ; $\lambda(Mg2s) \approx 33$ Å.

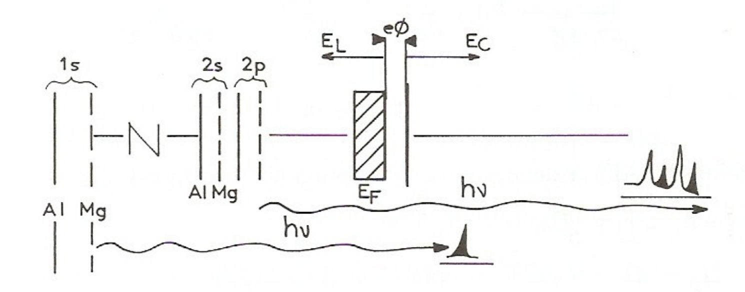


Figure 37

Commentaire : L'intérêt de la spectroscopie des photoélectrons X réside dans sa simplicité. Le spectre des photoélectrons émis reflète directement l'énergie de liaison de ces électrons avant leur excitation. Cette énergie de liaison est connue (voir Review of Modern Physics -39-1967-78), elle est essentiellement spécifique du numéro atomique des éléments dans lesquels les électrons étaient engagés (voir les écarts entre Mg(Z=12) et Al(Z=13) — énoncé). En mesurant l'énergie cinétique des photoélectrons, il est donc aisé d'identifier ces éléments. En fait l'énergie de liaison (et donc l'énergie cinétique) des électrons dépend aussi (au second ordre et sur quelques eV seulement) de l'environnement chimique de l'atome excité. La mesure du glissement chimique correspondant permet d'obtenir une information sur cet environnement. Enfin les photoélectrons ont une profondeur d'extraction très faible (λ ≈ quelques monocouches atomiques — voir ci-dessus : c —) l'information chimique obtenue est donc essentiellement superficielle. Popularisée par K. Siegbahn (Prix Nobel Physique 1981) sous le nom d'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) cette technique est largement développée pour la microanalyse des surfaces de semiconducteurs, polymères, *catalyseurs etc.*

2°) Absorption X. L'absorption pour un niveau électronique commence quand le photoélectron excité trouve une place autorisée (et donc au-dessus du niveau de Fermi dans les métaux). Les seuils d'absorption sont *donc exactement situés aux valeurs de* $h\nu$ *correspondant à l'énergie de* liaison (énoncé : 1 b).

L'allure des courbes d'absorption est donnée sur la Fig. 38.

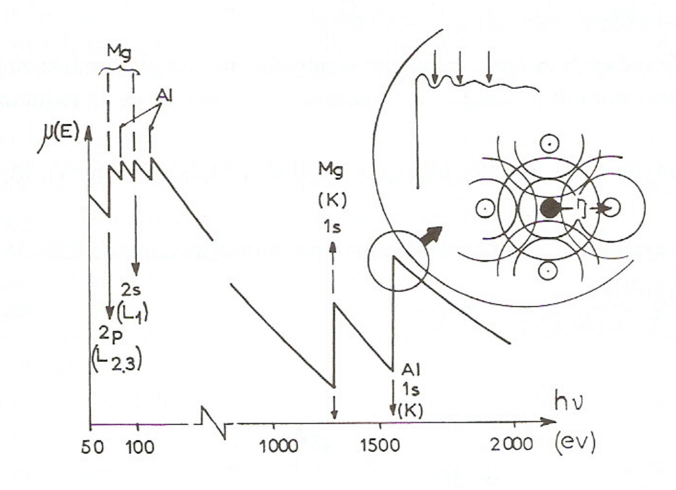


Figure 38

3°) Oscillations EXAFS (extended X-ray absorption fine structures)

a) $E_C = h\nu - E_L$; $k = \sqrt{2m(h\nu - E_L)}/\hbar$

$$2r_0 = n\lambda = n2\pi/k \text{ (n entier) soit } 2kr_0 = 2\pi n$$

$$\sqrt{2m(h\nu - E_L)} \cdot r_0 = nh/2 \text{ soit } h\nu - E_L = (h^2/2m)(n^2/4r_0^2)$$

$$\Delta E = h\nu - E_L = 4,2\text{eV } (n = 1) \ ; 16,7 \text{ eV } (n = 2) ; 37,4 \text{ eV } (n = 3).$$

b) N_j est le nombre d'atomes premiers voisins et f_j le coefficient de diffusion atomique des photoélectrons par ces atomes (pour $\theta = \pi$). L'exponentielle décrit l'atténuation de l'onde photoélectronique (déjà rencontrée en 1°c). Le terme sinusoïdal $2kr_j$ est lié aux interférences relatives à l'évaluation ci-dessus (3a) auquel on rajoute des termes de déphasage dans l'émission et la réflexion (regroupés ici sous le terme δ). Le dénominateur est dû au caractère sphérique de l'onde incidente et de l'onde diffusée. Il faudrait aussi rajouter un terme exponentiel associé à l'agitation thermique des atomes (facteur de Debye Waller).

Commentaires sur les oscillations EXAFS

Les oscillations (EXAFS ou de Krönig) ont été observées depuis longtemps mais leur utilisation extensive ne date que de la mise au point de sources X intenses et spectralement blanches telles les radiations délivrées par les synchrotrons. Contrairement à la diffraction des électrons lents, cette spectroscopie s'applique à des systèmes dispersés, des amorphes ou des liquides pour évaluer localement la distance entre premiers voisins d'un atome émetteur (que l'on caractérise chimiquement par la position de son seuil d'absorption) et ses N_j premiers voisins. En enregistrant les oscillations expérimentales depuis le seuil (mais il est difficile de voir la 1ère) jusqu'à 300 ou 400 eV au-delà du seuil puis en effectuant une transformation de Fourier on peut accéder à r_j avec une précision de $\pm 0,05$ Å (pour en savoir plus sur les oscillations EXAFS, voir La Recherche n° 173-1986-52).

On peut rendre cette technique sensible à la surface (S. EXAFS) en analysant non les rayons X transmis mais l'intensité des photoélectrons X ou des électrons Auger (en fonction de $h\nu$). Ces intensités reflètent aussi le mécanisme de photoabsorption mais l'information ne peut venir que des premières couches atomiques (voir C. Noguera, Scanning Electron Microscopy 2-1985-521; Woodruff Surf. Interf. Analysis 11-1988-25).

4°) Emission Auger et émission X

a) La désexcitation d'un atome ionisé s'effectue par 2 processus complémentaires: émission X ou émission Auger. Les 2 processus coexistent toujours mais la probabilité a_{ijk} d'émission Auger est superieure à l'émission X, ω_{ij}, quand $E_L \leq 10$ keV. Pour Mg (1s) $\omega_{KL} = 3\%$ et $a_{KLL} \approx 97\%$.

La figure 39 représente les 2 processus en compétition.

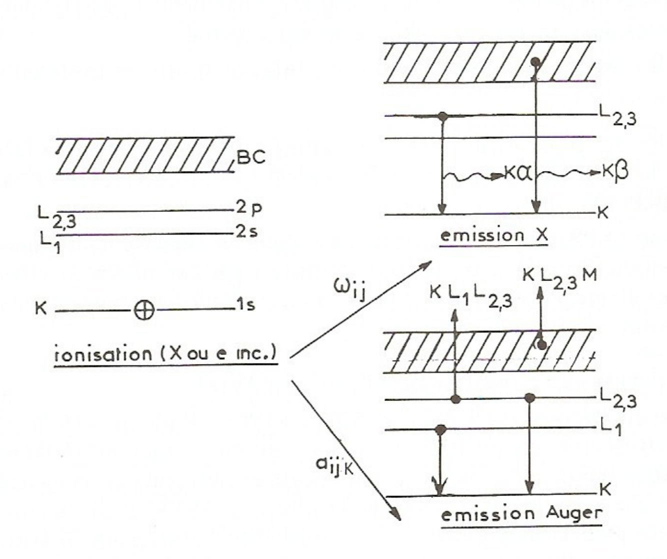


Fig. 39

Dans le cas du magnésium, les 2 radiations susceptibles d'être émises sont

Mg $K_\alpha = E_K - E_{L2,3} = 1254$ eV et Mg $K_\beta = E_K - E_{BC} \approx 1300$ eV.

Les électrons Auger sont désignés par les symboles relatifs aux niveaux de la lacune électronique, de l'électron qui comble cette lacune et de l'électron éjecté. Les combinaisons sont multiples (combinaison de différents KL_jL_k et KL_j M avec j et k = 1 ou 2, 3) car les transitions donnant naissance à un électron Auger ne sont pas affectées par les régles de sélection, contrairement à l'émission X qui, elle, obéit à $\ell' = \ell \pm 1$.

Il s'agira par exemple (voir Fig.39) de $Mg\,(KL_1L_{2,3}) \approx E_L\,(K) - E_L\,(L_1) - E^x\,(L_{2,3}) - e\phi$ et de $Mg\,(KL_{2,3}M)$ ou $(KL_{2,3}V)$ — *V pour valence — telle que :*

$$Mg\,(KL_{2,3}V) \approx E_L\,(K) - E_L\,(L_{2,3}) - E_L^x\,(V) - e\phi\,.$$

$Mg(KL_1L_{2,3}) \approx 1160$ eV et $Mg(KL_{2,3}V) \approx 1245$ eV (en fait leur énergie est inférieure d'une vingtaine d'eV environ car l'électron éjecté, exemple L_{23}, a une énergie de liaison plus proche de Al(2p) que de Mg(2p) à cause de l'influence du trou créé dans la couche inférieure et qui modifie l'orbitale 2p — d'où le symbole ^{X} dans les expressions çi-dessus —.

Ces électrons Auger ayant une énergie de l'ordre du keV, ne peuvent provenir que des lères couches atomiques d'une surface pour pouvoir être analysés à l'extérieur de l'échantillon.

On les retrouve dans le spectre des photoélectrons (électrons Auger induits par les X) et ils se distinguent des raies photoélectroniques vraies par le fait que leur énergie cinétique est indépendante de l'énergie, hν, des photons incidents. En changeant hν, leur position ne sera pas, elle, affectée.

b) Si on remplace le faisceau de rayons X incidents par un faisceau d'électrons, le spectre énergétique des rayons X émis par le magnésium ne sera pas affecté car comme pour l'émission d'électrons Auger le processus de désexcitation atomique est indépendant de la nature et de l'énergie des particules incidentes qui ont créé la lacune électronique initiale.

En analysant les rayons X émis par l'alliage AlMg, on détectera essentiellement les radiations AlK_α et MgK_α.

En analysant les électrons Auger émis par l'alliage AlMg, on détectera la série Al(KLL) entre 1320 et 1400 eV, la série Mg(KLL) entre 1100 et 1190 eV ainsi que les séries Al(LVV) ≈ 50-70 eV et Mg(LVV) ≈ 30-35 eV.

Dans tous les cas (XPS, émission X, émission Auger) on identifie les composants d'un alliage en comparant la position des raies caractéristiques émises par cet alliage à celles (tabulées) données par l'ensemble des éléments de la classification et on évalue la concentration de ces éléments par la mesure des intensités correspondantes.

Commentaire concernant l'émission X et l'émission Auger

L'effet Auger a été découvert en 1925 (P. Auger, J. Phys. Radium 6-1925-205). Comme l'émission X ou la spectroscopie des photoélectrons, la position énergétique des raies Auger permet de remonter à la nature chimique des éléments qui ont été excités soit par un faisceau de rayons X, soit par un faisceau d'électrons incidents. Au même titre que l'XPS, c'est, depuis les années 60, une méthode privilégiée pour l'analyse des surfaces surtout métallurgiques (corrosion) et semiconductrices car la profondeur d'analyse, de l'ordre de nm, est conditionnée elle aussi par la longueur d'atténuation des électrons Auger porteurs de l'information telle qu'elle est donnée par l'expession de λ en 1°c avec une énergie cinétique située dans l'intervalle 50 eV < E_c < 2,5 keV.

Son avantage sur l'XPS réside dans la possibilité d'avoir une meilleure résolution latérale en utilisant une sonde électronique très fine (< 1 μm). Son inconvénient réside dans la difficulté d'interprétation du glissement chimique (qui met en jeu 3 niveaux électroniques au lieu d'un seul).

La voie de la microanalyse des solides a été ouverte par R. Castaing dans les années 50 (R. Castaing Advances in electronics and electron physics 13-1960-317) qui a mis au point une microsonde permettant d'analyser la concentration élémentaire des alliages et des objets géologiques avec une résolution latérale et une profondeur d'analyse de ~ 1 μm à l'aide du spectre des rayons X émis par les échantillons sous l'impact d'électrons incidents. Contrairement aux électrons Auger, les rayons X générés par la cible sont peu atténués dans leur trajet et la profondeur d'analyse est limitée par la profondeur de pénétration des électrons incidents en microsonde de Castaing soit typiquement le micron pour $E_O \approx 20$ - 30 keV.

Enfin l'absorption d'un photon X, hν, suivie de l'émission d'un photon X, hν´, (hν´ < hν) est le principe de la fluorescence X qui permet aussi l'identification des éléments constituant les solides. Cette méthode est dotée d'une grande sensibilité (le ppm) mais souffre de sa mauvaise résolution

infini. Préciser l'expression de la vitesse de phase de l'onde en fonction de ω et ω_p. Nature de l'onde quand $\omega \leq \omega_p$?

8°) Toujours dans l'hypothèse où $\tau = \infty$ et que l'on conservera par la suite, donner l'expression de l'excitation magnétique associée au champ électrique précédent en fonction de ε_r puis de ω_p et ω. Quelle est l'impédance d'onde Z_p de l'onde dans le plasma ?

9°) En fait le métal n'occupe que le demi-espace des z positifs et l'onde calculée ci-dessus n'est que la partie transmise d'une onde électromagnétique incidente monochromatique plane polarisée rectilignement (suivant Ox) qui, se propageant dans le vide $(\varepsilon_0, \mu_0, z < 0)$, se réfléchit partiellement sur le plan z = 0.

Après avoir rappelé les expressions des ondes incidentes ($\bar{E}_i$ et $\bar{H}_i$: amplitudes complexes) et réfléchies ($\bar{E}_r$, $\bar{H}_r$), déterminer, à partir des conditions aux limites sur le plan z = 0, l'expression du coefficient de réflexion en amplitude $r = \bar{E}_r/\bar{E}_i$ en fonction de Z_0 et Z_p puis en fonction de $\tilde{\varepsilon}_r$ et ε_0.

10°) Représenter la variation en fonction de ω du rapport R entre l'intensité réfléchie et l'intensité incidente (soit $R = r.r^X$) après avoir, au préalable, calculé le rapport ω/ω_p pour lequel R = 1/m. A.N. avec m = 16.

Indiquer le domaine des fréquences où on obtient une réflexion totale et le domaine des fréquences où l'onde peut être totalement transmise.

Déterminer, pour le potassium, la valeur numérique de la longueur d'onde λ_0 de l'onde électromagnétique incidente dans le vide qui précise la frontière entre ces 2 régions.

11°) Montrer que les résultats obtenus en 9°) et 10°) pouvaient être déduits immédiatement de l'expression donnant le coefficient de réflexion (en amplitude) optique à incidence normale $r = \dfrac{1-\tilde{N}}{1+\tilde{N}}$ en affectant au plasma un indice optique complexe $\tilde{N} = n - ik$ que l'on exprimera en fonction de ε_1 et ε_2.

$(e, m, \hbar, \varepsilon_0)$

Solution :

1°/ $m\dfrac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} - \dfrac{m}{\tau}\vec{v}$;

si $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t} \Rightarrow \vec{v} = \vec{v}_0 e^{i\omega t}$, soit après substitution, $\vec{v}_0 = \dfrac{-e\vec{E}_0}{m\left(\dfrac{1}{\tau} + i\omega\right)}$.

2°/ $\vec{J}_c = -Ne\vec{v} = \dfrac{Ne^2}{m} \cdot \dfrac{\vec{E}}{\left(\dfrac{1}{\tau} + i\omega\right)}$.

La densité de courant total est : $\vec{J}_c + \dfrac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \left[\dfrac{Ne^2}{m\left(\dfrac{1}{\tau} + i\omega\right)} + i\omega\varepsilon_0\right]\vec{E}$.

3°/ On peut caractériser électriquement le plasma en identifiant le courant total à un courant de déplacement de la forme :

$$\frac{\partial(\varepsilon_0\tilde{\varepsilon}_r\vec{E})}{\partial t} = i\omega\varepsilon_0\tilde{\varepsilon}_r\vec{E} \text{ dans lequel } \tilde{\varepsilon}_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\frac{\omega}{\tau}} \text{ avec } \omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0}.$$

En séparant parties réelle et imaginaire, on obtient :

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}}, \quad \varepsilon_2 = \frac{\omega_p^2}{\omega\tau\left(\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}\right)}.$$

On peut aussi caractériser électriquement le milieu en identifiant le courant total à $\vec{J}_T = \tilde{\sigma}\vec{E}$ avec $\tilde{\sigma} = \sigma_1 + i\sigma_2$ soit $\sigma_1 = \omega\varepsilon_0\varepsilon_2 = \varepsilon_0\frac{\omega_p^2}{\tau\left(\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}\right)}$ et $\sigma_2 = \omega\varepsilon_0\varepsilon_1 = \omega\varepsilon_0\left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}}\right)$.

Le choix de l'une ou l'autre des 2 grandeurs (équivalentes) repose sur des considérations pratiques :

- $\tilde{\sigma}(\omega)$ dans les expériences de conductivité électrique en fonction de la fréquence (*cf.* Ex. IV.21).
- $\tilde{\varepsilon}_r(\omega)$ dans les expériences optiques — *cf.* ci-dessous —.

Remarque :

a) On peut aussi obtenir la même évolution de $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ en cherchant la solution stationnaire de l'équation du mouvement en fonction de l'élongation x (et non plus en fonction de $\bar{v}$) puis en exprimant la polarisation par unité de volume $\vec{P} = N\vec{p} = -Ne\bar{x}$ et en reportant le résultat dans l'expression de $\vec{D} = \varepsilon_0\tilde{\varepsilon}_r\vec{E} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P}$ après avoir assimilé le champ local agissant sur l'électron au champ appliqué; une telle démarche à été suivie dans l'étude du mouvement des ions : Pb III n°1.

b)• ε_2 (comme σ_1) traduit le caractère dissipatif du milieu (frottement, effet joule) — ε_2 toujours positif : voir remarque technique de l'Ex. 29.

• σ_2 (comme ε_1) traduit le caractère inductif du milieu, il peut être > 0 ou < 0.

4°) Pour le potassium $N = 1{,}34\ 10^{28}$ e/m^3 d'où $\omega_p = 6{,}5\ 10^{15}$ rad/sec et $\hbar\omega_p = 4{,}3$ eV.

Quand $\omega \to 0$, $\varepsilon_1 \to -\infty$, $\varepsilon_2 \to \infty$,

quand $\omega \to \infty$, $\varepsilon_1 \to 1$, $\varepsilon_2 \to 0$;

en outre, $\varepsilon_1 = 0$ quand $\omega = \left(\omega_p^2 - \frac{1}{\tau^2}\right)^{1/2} \approx \omega_p$ car $\hbar/\tau = 0{,}25$ eV et $\hbar\omega_p \approx 4{,}3$ eV.

5°) Les courbes correspondantes sont représentées sur la figure 40.

6°) En explicitant la constante diélectrique complexe dans la fonction perte d'énergie, on obtient $\mathrm{Im}\left(\frac{1}{\tilde{\varepsilon}_r}\right) = (\omega/\tau)\,\omega_p^2/[(\omega^2 - \omega_p^2)^2 + \omega^2/\tau^2]$, elle est maximale quand ω vaut sensiblement ω_p ;

infini. Préciser l'expression de la vitesse de phase de l'onde en fonction de ω et ω_p. Nature de l'onde quand $\omega \leq \omega_p$?

8°) Toujours dans l'hypothèse où $\tau = \infty$ et que l'on conservera par la suite, donner l'expression de l'excitation magnétique associée au champ électrique précédent en fonction de ε_r puis de ω_p et ω. Quelle est l'impédance d'onde Z_p de l'onde dans le plasma ?

9°) En fait le métal n'occupe que le demi-espace des z positifs et l'onde calculée ci-dessus n'est que la partie transmise d'une onde électromagnétique incidente monochromatique plane polarisée rectilignement (suivant Ox) qui, se propageant dans le vide $(\varepsilon_0, \mu_0, z < 0)$, se réfléchit partiellement sur le plan $z = 0$.

Après avoir rappelé les expressions des ondes incidentes ($\bar{E}_i$ et $\bar{H}_i$: amplitudes complexes) et réfléchies ($\bar{E}_r$, $\bar{H}_r$), déterminer, à partir des conditions aux limites sur le plan $z = 0$, l'expression du coefficient de réflexion en amplitude $r = \bar{E}_r/\bar{E}_i$ en fonction de Z_0 et Z_p puis en fonction de $\tilde{\varepsilon}_r$ et ε_0.

10°) Représenter la variation en fonction de ω du rapport R entre l'intensité réfléchie et l'intensité incidente (soit $R = r.r^X$) après avoir, au préalable, calculé le rapport ω/ω_p pour lequel $R = 1/m$. A.N. avec $m = 16$.

Indiquer le domaine des fréquences où on obtient une réflexion totale et le domaine des fréquences où l'onde peut être totalement transmise.

Déterminer, pour le potassium, la valeur numérique de la longueur d'onde λ_0 de l'onde électromagnétique incidente dans le vide qui précise la frontière entre ces 2 régions.

11°) Montrer que les résultats obtenus en 9°) et 10°) pouvaient être déduits immédiatement de l'expression donnant le coefficient de réflexion (en amplitude) optique à incidence normale $r = \dfrac{1-\tilde{N}}{1+\tilde{N}}$ en affectant au plasma un indice optique complexe $\tilde{N} = n - ik$ que l'on exprimera en fonction de ε_1 et ε_2.

$(e, m, \hbar, \varepsilon_0)$

Solution :

1°/ $m\dfrac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} - \dfrac{m}{\tau}\vec{v}$;

si $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t} \Rightarrow \vec{v} = \vec{v}_0 e^{i\omega t}$, soit après substitution, $\vec{v}_0 = \dfrac{-e\vec{E}_0}{m\left(\dfrac{1}{\tau} + i\omega\right)}$.

2°/ $\vec{J}_c = -Ne\vec{v} = \dfrac{Ne^2}{m} \cdot \dfrac{\vec{E}}{\left(\dfrac{1}{\tau} + i\omega\right)}$.

La densité de courant total est : $\vec{J}_c + \dfrac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \left[\dfrac{Ne^2}{m\left(\dfrac{1}{\tau} + i\omega\right)} + i\omega\varepsilon_0\right]\vec{E}$.

Application numérique :

$$\Delta E = 4,3\,eV\,,\ \Delta E\,(1/2) = 0,25\,eV\,,\ E_F = 2,1\ eV \text{ (pour le potassium).}$$

7°) A partir des équations de Mawell $\begin{cases} \overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{H} = i\omega\varepsilon_0\tilde{\varepsilon}_r\vec{E} \\ \overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{E} = -i\omega\mu_0\vec{H} \end{cases}$ on obtient $\Delta\vec{E} + \omega^2\varepsilon_0\mu_0\,\tilde{\varepsilon}_r\vec{E} = 0$

soit, pour une onde polarisée rectilignement suivant x et se propageant suivant z :

$$E_x = E_T \exp i\,(\omega t - \tilde{k}z) \quad \text{avec} \quad \tilde{k} = \omega\,(\varepsilon_0\mu_0\tilde{\varepsilon}_r)^{1/2} \approx \frac{(\omega^2 - \omega_p^2)^{1/2}}{c} \quad \text{car } \tau = \infty \text{ donne } \varepsilon_2 = 0.$$

L'évolution graphique de la relation de dispersion est représentée sur la figure 43 dans l'intervalle $\omega_p \leq \omega \leq \infty$.

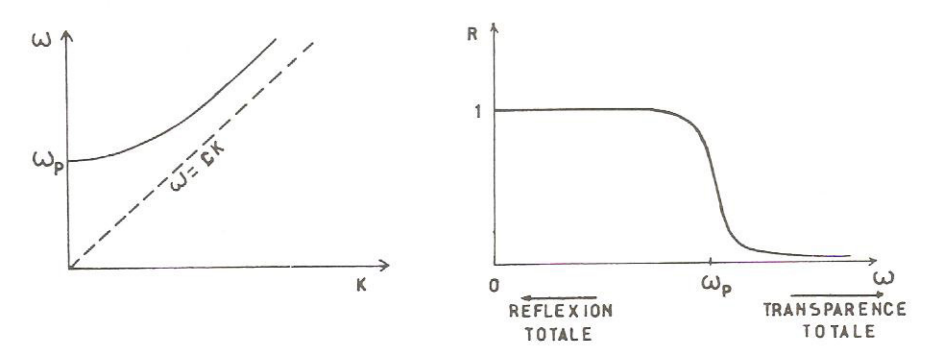


Fig. 43 Fig. 44

La vitesse de phase de l'onde v_p est $v_p = \dfrac{1}{(\varepsilon_0\varepsilon_r\mu_0)^{1/2}} = \dfrac{c}{\left(1 - \dfrac{\omega_p^2}{\omega^2}\right)^{1/2}}$, elle est plus grande que la vitesse de la lumière quand $\omega \geq \omega_p$.

Dans l'intervalle $0 \leq \omega \leq \omega_p$, le vecteur d'onde est imaginaire pur $\tilde{k} = i|k|$, l'onde correspondante $E_x = E_T \exp -|k|z \exp i\omega t$ est évanescente et ne pénètre pas dans le plasma — voir plus loin ou Ex. 29.

8°) Par substitution dans une des 2 équations de Maxwell (*cf.* question précédente) on obtient

$$E_x/H_y = (\mu_0/\varepsilon_0\tilde{\varepsilon}_r)^{1/2} = Z_p = 120\pi/(1 - \omega_p^2/\omega^2)^{1/2} \quad (\text{en } \Omega).$$

Cette impédance d'onde est imaginaire pure quand $\omega < \omega_p$; elle est réelle et supérieure à l'impédance d'onde du vide $Z_0 = (\mu_0/\varepsilon_0)^{1/2} = 120\pi\ (\Omega)$ quand $\omega > \omega_p$.

$$H_y = \left(\frac{\varepsilon_0\tilde{\varepsilon}_r}{\mu_0}\right)^{1/2} \bar{E}_T \exp i\,(\omega t - \tilde{k}z)\ .$$

9°) Dans le vide, l'onde incidente est de la forme :

$$E_x = \bar{E}_i \exp i(\omega t - k_0 z) \qquad H_y = \frac{\bar{E}_i}{Z_0} \exp i(\omega t - k_0 z) \text{ avec } k_0 = \omega(\varepsilon_0\mu_0)^{1/2}$$

et l'onde réfléchie :

$$E_x = \bar{E}_r \exp i(\omega t + k_0 z) \qquad H_y = -\frac{E_r}{Z_0} \exp i(\omega t + k_0 z)\,.$$

La continuité des composantes tangentielles des champs électriques et magnétiques permet d'obtenir les 2 relations (en z = 0) :

$$E_i + E_r = \bar{E}_t \quad \text{et} \quad \bar{H}_i + \bar{H}_r = \bar{H}_t \quad ;$$

$$\text{d'où } \frac{1}{Z_0}(\bar{E}_i + \bar{E}_r) = \frac{\bar{E}_t}{Z_p} \text{ et } r = \frac{\bar{E}_r}{\bar{E}_i} = \frac{Z_p - Z_0}{Z_p + Z_0} = \frac{1 - (\tilde{\varepsilon}_r)^{1/2}}{1 + (\tilde{\varepsilon}_r)^{1/2}}.$$

10°) $R = r.r^X = 1$ pour $\sqrt{\tilde{\varepsilon}_r}$ imaginaire pur c.-à-d. pour $\omega \leq \omega_p$.

$$R = \left[\frac{1 - (\tilde{\varepsilon}_r)^{1/2}}{1 + (\tilde{\varepsilon}_r)^{1/2}}\right]^2 \text{ pour } \omega \geq \omega_p\,.$$

$$\text{Quand } R = \frac{1}{m}, r = \frac{1}{\sqrt{m}} \quad \text{et} \quad \sqrt{\varepsilon_r} = \frac{(m)^{1/2} - 1}{(m)^{1/2} + 1} = \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right)^{1/2}$$

d'où $\dfrac{\omega}{\omega_p} = \dfrac{(m)^{1/2} + 1}{2m^{1/4}}$; pour m = 16 : $\dfrac{\omega}{\omega_p} = 1,25$, ce qui précise la chute brutale du pouvoir réflecteur dès que ω dépasse ω_p.

L'évolution de R est présentée sur la figure 44.

La fréquence de plasma délimite la frontière entre la zone de réflexion totale et la zone de transparence totale des ondes électromagnétiques. Dans les alcalins, la densité électronique est telle que la longueur d'onde correspondante se situe en général dans l'ultra violet ; ceci explique la transparence de ces métaux dans l'U.V. lointain $(\lambda < \lambda_0)$ et la réflexion totale de la lumière visible qui confére à ces corps un éclat métallique — quand ils ne sont pas oxydés —.

$$\text{Ici } \lambda_0 = \frac{2\pi c}{\omega_p} = 2900\,\text{Å}.$$

11°) Les résultats établis en 9° et 10° pouvaient être déduits immédiatement du coefficient de réflexion optique à incidence normale $R = \dfrac{1 - \tilde{N}}{1 + \tilde{N}}$ car l'indice complexe $\tilde{N}$ d'un milieu peut être considéré comme le rapport entre la vitesse de phase de l'onde dans le vide et la vitesse de phase de l'onde dans ce milieu (voir aussi Ex. 29).

$$\tilde{N} = \frac{c}{v_p} = (\tilde{\varepsilon}_r)^{1/2} \text{ soit } r = \frac{1 - (\tilde{\varepsilon}_r)^{1/2}}{1 + (\tilde{\varepsilon}_r)^{1/2}} \text{ et } \varepsilon_1 = n^2 - k^2, \varepsilon_2 = 2nk\,.$$

Commentaires : a) Sur $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ et les relations de Kramers et Kronig.

De façon très générale, la constante diélectrique complexe d'un corps donné, quelle que soit la nature de ce corps (solide ou liquide, métal ou isolant, élément ou corps composé), est telle que sa partie réelle et sa partie imaginaire ne sont pas indépendantes mais obéissent aux relations dites de dispersion ou de Kramers et Kronig :

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')\, d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad \text{et} \quad \varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega')\, d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}.$$

Pour être établies, ces relations requièrent uniquement la causalité et la linéarité entre $\vec{D}$ et $\vec{E}$ c'est-à-dire que D (ou P) est la conséquence de E et que $\vec{D} = \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon} \vec{E}$ (ou $\vec{P} = \tilde{\chi}\vec{E}$). Elles permettent de calculer la dispersion — $\varepsilon_1(\omega)$ — pour toute fréquence ω si on connaît l'évolution de l'absorption ε_2 sur tout le spectre des fréquences (théoriquement de zéro à l'infini) et réciproquement. On en déduit, en particulier, qu'un milieu qui serait non absorbant partout serait aussi non dispersif :

si $\varepsilon_2 = 0\,(0 \le \omega \le \infty) \Rightarrow \varepsilon_1 = 1\,(0 \le \omega \le \infty)$ ce milieu ne peut être que le vide. Tout autre milieu, caractérisé par une fonction diélectrique, aura une réponse qui dépendra de la fréquence, son indice optique dépendra donc de la longueur d'onde des ondes E.M. ; la décomposition de la lumière blanche par des matériaux transparents dans le visible trouve ainsi sa justification (voir aussi Ex. V 26), comme l'appélation « relations de dispersion ».

Ces relations se répercutent directement sur les parties réelle et imaginaire de la conductivité électrique complexe — cf question 3 — mais aussi sur celles de l'indice complexe $\tilde{N} = n - ik$.

b) Sur le pouvoir réflecteur et la constante diélectrique.

Pour obtenir expérimentalement l'évolution dans l'ultra-violet de $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ relatif à un échantillon donné, on mesure son coefficient de réflexion (à incidence normale, le plus souvent) dans l'intervalle spectral le plus étendu possible puis, à l'aide de certains extrapolations, on évalue numériquement le déphasage de l'onde réflèchie θ à partir de : $\theta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{\mathrm{Log}R(\omega')\, d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}$

— expression qui résulte des relations de K. et K. — ; l'on en déduit les différentes valeurs prises par ε_1 et ε_2 dans l'intervalle spectral considéré. Cette méthode qui permet d'identifier l'énergie des transitions électroniques interbandes dans les semiconducteurs — cf. Pb V n°6 — connaît un grand développement depuis que l'on a songé à utiliser, comme source de lumière intense et continue, le rayonnement E.M. polarisé issu des synchrotrons, ce qui a conduit ultérieurement à la construction de synchrotrons dans l'unique but de disposer de telles sources, uv et x, pour entreprendre des expériences de physique atomique, moléculaire et de la matière condensée : Exemple, L'European Synchrotron Research Facility de Grenoble.

c) Sur les plasmons.

Si on considère un gaz d'électrons de densité N immergé dans un réseau d'ions (pour assurer la neutralité globale du système) et si on écarte en bloc ces électrons de la quantité x, le retour à l'équilibre s'effectuera via des oscillations qui doivent satisfaire aux équations locales de l'électromagnétisme et en particulier à

$$\mathrm{rot}\bar{H} = \bar{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = i\omega\tilde{\varepsilon}(\omega)\bar{E}.$$

Comme il n'y a pas d'excitation magnétique dans ce problème, on en déduit que les fréquences propres d'oscillations correspondent au(x) zéro(s) de la constante diélectrique, $\tilde{\varepsilon}(\omega) = 0$. S'il s'agit d'électrons libres dont le comportement peut être décrit par $\tilde{\varepsilon}(\omega) = 1 - (\omega_p^2/\omega^2)$, la pulsation de résonance correspond à $\omega = \omega_p = (Ne^2/m\varepsilon_0)^{1/2}$, la pulsation de plasma du gaz d'électrons libres.

Pour obtenir expérimentalement ce(s) zéro(s), on peut utiliser des ondes électromagnétiques qui induisent une excitation transversale dont la fonction réponse est représentée par $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ et ayant une partie dissipative donnée par $\mathrm{Im}\tilde{\varepsilon}$ soit $\varepsilon_2(\omega)$. On peut aussi utiliser des particules incidentes chargées (électrons par exemple) qui induisent une excitation longitudinale. La fonction réponse est alors représentée par $1/\tilde{\varepsilon}(\omega)$, elle a une partie dissipative donnée par $\mathrm{Im}\tilde{\varepsilon}^{-1}$ et elle est maximale quand $\varepsilon_1 = 0$.

Pour les alcalins et les métaux simples du type Al, Mg, Be, l'évolution de $\varepsilon(\omega)$ est correctement décrite par le modèle de Drude tel qu'il est utilisé dans le présent problème. En particulier, la valeur de ω pour laquelle $\varepsilon_1 = 0$ (et donc pour laquelle la fonction perte d'énergie est maximale) correspond bien à $\omega_p = (Ne^2/m\varepsilon_0)^{1/2}$.

Pour d'autres métaux à la structure de bande plus complexe (Ag, Au, W, etc.) aussi bien que pour les semiconducteurs et les isolants, l'évolution de $\varepsilon_2(\omega)$ (et donc de $\varepsilon_1(\omega)$ via les relations de Kramers et Kronig — voir ci-dessus) ne suit pas ce modèle et la pulsation de résonance à laquelle $\varepsilon_1(\omega)$ s'annule ne correspond pas nécessairement à $(Ne^2/m\varepsilon_0)^{1/2}$. Les cas du graphite (Pb V n°9), de quelques semiconducteurs et isolants (Ex. V n°25) sont développés plus loin (chapitre V). On notera que la condition de résonance, $\varepsilon_1(\omega) = 0$, est aussi celle des polaritons dans un domaine spectral différent (Pb III n°1).

Au plan expérimental, on peut aussi déduire $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ du spectre des pertes d'énergie subies par des électrons incidents monocinétiques. Le spectre de perte d'énergie d'électrons permet, après avoir éliminé les pertes dues aux processus multiples et à l'excitation des plasmons de surface, d'obtenir $\mathrm{Im}[\tilde{\varepsilon}^{-1}]$ dans l'intervalle compris entre 3 et 40 e.V. ; les relations de K. et K. s'appliquant aussi à $\tilde{\varepsilon}^{-1}$, il est donc facile d'en déduire $\mathrm{Re}[\tilde{\varepsilon}^{-1}]$ puis ε_1 et ε_2 dans le même intervalle.

Les deux méthodes (pouvoir réflecteur et pertes d'énergie) donnent en général des résultats comparables et si la technique des pertes d'énergie est potentiellement un peu moins précise — étant donné la largeur énergétique des faisceaux électroniques incidents — *cf.* Ex. n° 28 — elle présente l'avantage de permettre l'étude de la dispersion des plasmons : $\omega_p(\vec{q}) = \omega_p(0) + \alpha q^2 + ...$, par simple mesure de la position des pertes d'énergie en fonction de l'angle de diffusion θ.

On trouvera des compléments :

• sur les méthodes optiques, dans : « Optical properties and band structure of semi conductors » Greenaway D. L. et Harbeke G. Pergamon (1970);

• sur les pertes d'énergie, dans « Springer tracts in modern physics » 38 (1965) p. 84. Reather H. et 54 (1970) p. 78 Daniels J et Coll.

• voir aussi solutions et commentaires de l Ex. V 25 et du Pb V 5 ; pour la remarque technique sur $\varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ ou $\varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ voir Ex. n°IV 29.

• Problème n°6 : Dispersion des plasmons de surface

On considère 2 milieux séparés par le plan xOy : l'un — (1), $z > 0$ — est le vide $(\varepsilon_r = 1)$ et l'autre — (2), $z < 0$ — est caractérisé par une constante diélectrique relative complexe $\tilde{\varepsilon}_r$ et $\mu = \mu_0$ partout.

a) A partir de l'équation de propagation en régime sinusoïdal (ω), donner l'expression du module du vecteur d'onde d'une onde électromagnétique dans le milieu (1) — soit $\vec{k}(1)$ — et dans le milieu (2) — soit $\vec{k}(2)$ — en fonction de ω et des ε.

b) Le champ électrique et le vecteur d'onde de l'onde sont, dans les 2 milieux entièrement contenus dans le plan xOz.

Quelles sont les 2 relations qu'imposent les conditions aux limites sur $\vec{E}$ et $\vec{H}$ entre d'une part $k_z(1)$, $k(1)$, $k_z(2)$ et $k(2)$ et d'autre part entre $k_x(1)$ et $k_x(2)$.

c) En déduire les expressions de k_x^2, $k_z^2(1)$ et $k_z^2(2)$ en fonction de ω, $\tilde{\varepsilon}_r$ et c (vitesse de la lumière dans le vide), après avoir établi que $k_x(1) = k_x(2)$.

d) Le milieu (2) étant un plasma d'électrons libres, sa constante diélectrique relative est de la forme (cf. Pb IV-5) $\varepsilon_r = 1 - \dfrac{\omega_p^2}{\omega_2}$ et est donc susceptible de varier entre $-\infty$ et 1. Etudier les variations des différentes composantes de $\vec{k}(i)$ dans cet intervalle et en déduire qu'une onde obéissant à la relation de dispersion

$$\omega^2 = \frac{\omega_p^2}{2} + k_x^2 c^2 - \left(k_x^4 c^4 + \frac{\omega_p^2}{4}\right)^{1/2}$$

est susceptible de se propager à l'interface plasma-vide. Remarques.

Donner l'expression complète de l'onde résultante quand $\varepsilon_r = -2$.

e) Représenter graphiquement la courbe de dispersion de l'onde de surface en précisant les valeurs asymptotiques $k_x \to 0$ et $k_x \to \infty$.

Application numérique : Quelle est la limite électrostatique $(c = \infty)$ de l'énergie du plasmon $\hbar\omega_s$ se propageant à l'interface aluminium/vide avec $\hbar\omega_p(\mathrm{Al}) \approx 15$ eV ?

Quelle est la limite électrostatique de l'énergie du plasmon $\hbar\omega_s$ se propageant à l'interface aluminium/magnésium $\hbar\omega_p(\mathrm{Mg}) \approx 10,5$ eV ?

Pour répondre à cette dernière question il faudra, au préalable et à partir des résultats obtenus ci-dessus, établir l'expression littérale de l'énergie d'un plasmon se propageant à l'interface entre 2 plasmas.

Solution :

a) A partir des équations de Maxwell Ampère $\overrightarrow{\mathrm{rot}}\vec{H} = \dfrac{\partial(\varepsilon_0\tilde{\varepsilon}_r\vec{E})}{\partial t}$ — cf. Pb IV. 5 — et Maxwell Faraday $\overrightarrow{\mathrm{rot}}\vec{E} = -\dfrac{\partial\vec{B}}{\partial t}$, on obtient l'équation de propagation : $\Delta\vec{E} - \varepsilon_0\mu_0\tilde{\varepsilon}_r\dfrac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2} = 0$, soit, pour une onde de la forme $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)$:

$$-k^2 + \omega^2\varepsilon_0\mu_0\tilde{\varepsilon}_r = 0 .$$

Si le vecteur d'onde $\vec{k}$ est contenu dans le plan xOz, on en déduit :

α) dans le vide (1) $(\tilde{\varepsilon}_r = 1)$: $k_x^2(1) + k_z^2(1) = k^2(1) = \omega^2\varepsilon_0\mu_0 = \dfrac{\omega^2}{c^2}$

β) dans le milieu (2) : $k_x^2(2) + k_z^2(2) = k^2(2) = \omega^2\varepsilon_0\mu_0\tilde{\varepsilon}_r = \dfrac{\omega^2}{c^2}\tilde{\varepsilon}_r$.

b) Les excitations magnétiques n'ayant ici que la composante suivant y, sont reliées aux champs électriques correspondants par

$$\vec{k}(1) \wedge \vec{E}(1) = \omega\mu\vec{H}(1) \qquad \vec{k}(2) \wedge \vec{E}(2) = \omega\mu\vec{H}(2)$$

(résultats classiques que l'on déduit aisément de M.F en tenant compte de la forme de $\vec{E}$)

Les conditions aux limites sur le plan z = 0 imposent :

α) la continuité de la composante tangentielle du champ électrique en 0(x = y = z = 0)

$$[E_x(1)]_0 = [E_x(2)]_0$$

d'où

$$E(1)\cdot\frac{k_z(1)}{k(1)} = E(2)\cdot\frac{k_z(2)}{k(2)}$$

(cf. fig.45).

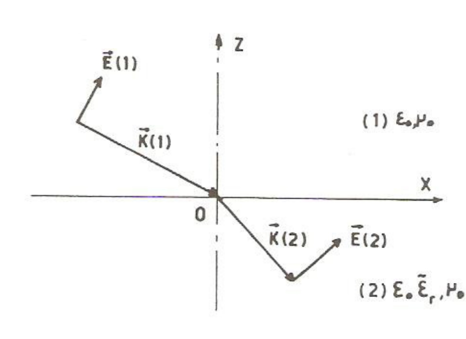


Fig. 45

β) la continuité de la composante tangentielle de l'excitation magnétique en O

$$[H_y(1)]_O = [H_y(2)]_O \text{ d'où } k(1).E(1) = k(2).E(2).$$

En divisant membre à membre ces 2 égalités, on obtient $\dfrac{k_z(1)}{k^2(1)} = \dfrac{k_z(2)}{k^2(2)}$.

γ) Enfin les composantes E_x ou H_y doivent être continues en tout point du plan xoy quelque soit x, d'où, par exemple :

$$H_y(1)\exp i[k_x(1)x - \omega t] = H_y(2)\exp i[k_x(2)x - \omega t] \qquad \text{soit} \quad k_x(1) = k_x(2) .$$

c) En combinant les égalités ci-dessus avec celles établies en a, on en déduit les expressions suivantes :

$$\bullet\ k_x^2 = k_x^2(1) = k_x^2(2) = \frac{\omega^2}{c^2}\frac{\tilde{\varepsilon}_r}{\tilde{\varepsilon}_r + 1}$$

$$\bullet\ k_z^2(1) = \frac{\omega^2}{c^2}\frac{1}{\tilde{\varepsilon}_r + 1}$$

$$\bullet\ k_z^2(2) = \frac{\omega^2}{c^2}\frac{\tilde{\varepsilon}_r}{\tilde{\varepsilon}_r + 1}.$$

d) En négligeant le terme d'amortissement, l'évolution de la constante diélectrique d'un plasma d'électrons libres, représentée sur la fig. 40 (problème IV-5), obéit à la relation $\tilde{\varepsilon}_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ d'où le tableau de variations des différentes composantes de $\vec{k}$.

ω	0		$\frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$		$\frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$			ω_p		$+\infty$
ε_r	$-\infty$	↗	-2	↗	-1		↗	0	↗	1
k_x^2	0	≥ 0 ↗	$\frac{2\omega^2}{c^2}$	↗	$+\infty$	$-\infty$	≤ 0 ↗	0	↗ ≥ 0	$\frac{\omega^2}{2c^2}$
$k_z^2(1)$	0	↘ ≤ 0	$-\frac{\omega^2}{c^2}$	↘	$-\infty$	$+\infty$	↘ ≥ 0	$\frac{\omega^2}{c^2}$	≥ 0 ↘	0
$k_z^2(2)$	$-\infty$	↗ <0	$-\frac{4\omega^2}{c^2}$	↘ <0	$-\infty$	$+\infty$	↘ >0	0	↗ >0	$\frac{\omega^2}{2c^2}$

Ce tableau permet de distinguer 3 domaines de fréquences :

• $0 < \omega < \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$: k_x est réel, $k_z(1)$ et $k_z(2)$ sont imaginaires purs ; l'onde est guidée par la surface le long de laquelle elle se propage sans atténuation (si $\tau = \varepsilon_2 = 0$) alors qu'elle s'amortit exponentiellement quand on s'écarte du plan xOy.

L'onde résultante a la forme : $\vec{E}(1) = \vec{E}_0(1)\exp-|k_z(1)|z \ \exp i(k_x x - \omega t)$

$$\vec{E}(2) = \vec{E}_0(2)\exp-|k_z(2)|z \ \exp i(k_x x - \omega t)$$

soit, dans le cas particulier où $\varepsilon_r = -2$ (c.-à-d. $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$)

$$z \geq 0 : \vec{E}(1) = \vec{E}_0(1)\exp-\frac{\omega z}{c}\exp i\omega\left(\frac{\sqrt{2}x}{c} - t\right)$$

$$z \leq 0 : \vec{E}(2) = \vec{E}_0(2)\exp\frac{2\omega z}{c}\exp i\omega\left(\frac{\sqrt{2}x}{c} - t\right)$$

• $\frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \leq \omega \leq \omega_p$: $k_z(1)$ et $k_z(2)$ sont réels, k_x est imaginaire pur ; c'est la situation inverse de la précédente, les ondes se propagent sans atténuation le long de l'axe Oz mais s'amortissent exponentiellement quand on s'écarte transversalement de l'axe Oz.

$$\vec{E}(1) = \vec{E}_0(1)\exp\pm(|k_x|x) \cdot \exp i(k_z z - \omega t) \begin{pmatrix} +\text{ si } x < 0 \\ -\text{ si } x > 0 \end{pmatrix}.$$

• $\omega > \omega_p$. Toutes les composantes des vecteurs d'onde sont réelles, il s'agit de la région de transparence du plasma (cf. Pb IV. 5).

La relation de dispersion de l'onde de surface $\left(\omega < \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}\right)$ est obtenue en substituant à ε_r l'expression $1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ dans la relation donnant k_x^2 et on retrouve bien la relation proposée :

$$\omega^2 = \frac{\omega_p^2}{2} + k_x^2 c^2 - \left(k_x^4 c^4 + \frac{\omega_p^4}{4}\right)^{1/2}$$

dans laquelle le signe + apparaissant mathématiquement devant le radical est omis car il situerait ω en dehors de l'intervalle étudié $(\omega > \omega_p)$.

e) • Quand $k_x c \ll \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$, la relation de dispersion s'identifie à la dispersion d'une onde électromagnétique dans le vide : $\omega = ck_x$ (droite de « lumière »).

• Quand $k_x c \to \infty$ (approximation électrostatique : $c \to \infty$ ou $\lambda \to 0$), ω tend vers $\omega_p/\sqrt{2}$.

L'allure de la courbe correspondante est donnée sur la figure 46.

f) L'énergie du plasmon se propageant à l'interface entre l'aluminium et le vide est $\hbar\omega_s = \hbar\omega_p/\sqrt{2} = 10,6$ eV.

• Pour obtenir (sans avoir à refaire tous les calculs) l'énergie d'un plasmon se propageant à l'interface entre 2 métaux, il suffit de remplacer dans l'expression de k_x la constante diélectrique

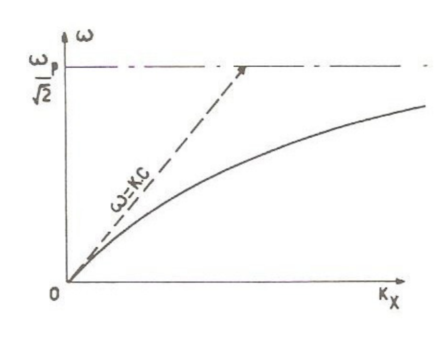


Figure 46

relative du plasma par rapport au vide par la constante diélectrique relative d'un milieu par rapport à l'autre soit $k_x^2 = \frac{\omega^2}{c^2}\frac{\varepsilon(2)/\varepsilon(1)}{[\varepsilon(2)/\varepsilon(1)]+1}$.

La limite électrostatique correspond à $\varepsilon(2)/\varepsilon(1) = -1$ soit :

$$\hbar\omega_s(1,2) = \hbar\left[\frac{\omega_p^2(1)+\omega_p^2(2)}{2}\right]^{1/2} \; ; \; \hbar\omega_s(1,2) = 13 \text{ eV}$$ pour le plasmon d'interface Al/Mg.

Remarques concernant les plasmons de surface

On peut exciter de tels plasmons de surface :

a) Soit optiquement en plaçant un film mince d'argent par exemple $(\hbar\omega_s \approx 3,6 \text{ eV})$ très près et parallèlement à la face hypoténuse d'un prisme à réflexion totale — voir Fig. 47 et A. Otto [Zeitschrift für Physik 216 (1968) p. 398] qui baptise cette méthode FTR (frustrated total reflexion).

b) Soit à l'aide de faisceaux électroniques en opérant par réflexion sur des métaux ou par transmission à travers des films minces : les pertes d'énergie subies par les électrons incidents correspondent à des multiples entiers de $\hbar\omega_s$ (plasmons de surface) et $\hbar\omega_p$ (plasmons de volume) et leur intensité décroit en fonction de l'angle de diffusion θ suivant une loi en θ^{-3} pour les pertes de surface et en θ^{-2} pour les pertes de volume. On peut, par des mesures angulaires, relever la dispersion expérimentale de ces plasmons; la valeur asymptotique des plasmons de surface est très sensible à l'état géométrique et à la propreté de celle-ci, ainsi la valeur expérimentale du plasmon de surface de l'aluminium passe de $\hbar\omega_s = 10{,}6$ eV à $\hbar\omega_s = \hbar\omega/(1+\varepsilon_{Al_2O_3})^{1/2} \approx 6,5$ à 7 eV quand la surface est recouverte d'une mince couche d'alumine. Pour des interfaces non planes, les résultats seront aussi modifiés.

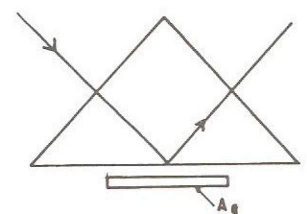


Figure 47

• Problème n°7 : Supraconducteurs; équation de London et effet Meissner

Pour expliquer les propriétés supraconductrices, l'idée la plus simple consiste à considérer que, sous l'action d'un champ électrique, les N (par unité de volume) électrons de conduction se propagent sans frottement (conducteur parfait : $\tau = \infty$).

Bien qu'incorrecte cette approche permet d'entrevoir certaines propriétés anormales des supraconducteurs.

1°) Ecrire l'équation du mouvement d'un de ces électrons (–e,m). En déduire une relation entre $\partial\vec{j}/\partial t$ et $\vec{E}$ ($\vec{j}$: densité de courant) pour un milieu parfaitement conducteur.

2°) A partir des équations de Maxwell (établies dans le vide μ_0 et en négligeant la densité de courant de déplacement : $\frac{\partial D}{\partial t}$), montrer que la variation de $\vec{B}$ au cours du temps obéit à la relation :

$$\Delta\left(\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}\right) - \frac{1}{\lambda^2}\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} = 0 \qquad (1) \qquad (\Delta : \text{Laplacien})$$

Expliciter λ et évaluer le numériquement dans le cas du plomb ($N = 6{,}72.10^{28}$ e/m^3).

3°) Le matériau parfaitement conducteur occupe désormais le demi- espace des x positifs et il est soumis à un champ magnétique extérieur, H, uniforme ayant une seule composante H_z qui croît lentement au cours du temps à partir d'une valeur nulle. Quand H_{ext} atteint une valeur critique H_c, on admettra que le matériau devient normal.

A partir de la relation (1), établir l'évolution de $\partial B_z/\partial t$ en fonction de x dans le matériau parfaitement conducteur.

En déduire qu'en un point M à l'intérieur du conducteur parfait, tel que $OM = x_M \gg \lambda$, l'induction magnétique $B(x_M)$ reste nulle si elle est initialement nulle. Représenter la courbe B = f(H) de première aimantation. Montrer que si ensuite on fait décroître H de H_1 à $-H_1$ (avec $|H_1| > H_c$), le matériau est caractérisé par un cycle d'hystérésis que l'on représentera.

4°) En fait, les supraconducteurs ont un comportement magnétique qui ne présente pas d'hystérésis mais qui suit de façon réversible la courbe de première aimantation établie ci-dessus (Effet Meissner). Pour rendre compte de ce phénomène, London postule que le milieu supraconducteur est caractérisé par la relation $\text{rot}\,\vec{j} = -(1/\mu_0\lambda_L^2)\,\vec{B}$ (2).

A partir des équations de Maxwell (mêmes hypothèses qu'en 2°) montrer que B obéit à une équation différentielle analogue à celle (1) établie antérieurement pour $\partial B/\partial t$. En déduire l'évolution de B_z en fonction de x.

5°) Dériver l'équation de London par rapport au temps et montrer que le résultat est compatible avec celui établi en 1° pour le matériau parfaitement conducteur. En déduire l'expression de λ_L.

En fait la supraconductivité du plomb s'explique par l'association d'électrons en paires (paires de Cooper) de masse m^x. Donner dans ce cas une expression plus réaliste de λ_L.

6°) Vérifier que, soumis à un champ magnétique extérieur analogue à celui de la question n°3, le matériau supraconducteur décrit bien le cycle caractéristique de l'effet Meissner (évoqué en 4°). Quelle est la valeur de la susceptibilité magnétique, χ, qui caractérise ce comportement.

7°) Déduire de l'évolution de B (établie en 4°), l'évolution correspondante du vecteur densité de courant, j(x).

Montrer qu'il s'exerce une certaine pression sur la surface du supraconducteur. Quelle est sa direction ?

L'induction magnétique critique du plomb est $B_c = 0{,}08$ T à 0°K.

Quelle est la valeur numérique de la densité de courant critique, j_c ? Donner aussi un ordre de grandeur de la pression maximale (pour simplifier on conservera la valeur numérique de λ évaluée en 2°).

(μ_0, e, m)

Solution :

1°) $m\dfrac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -e\vec{E}$; $\vec{j} = -Ne\vec{v}$ d'ou $\dfrac{\partial \vec{j}}{\partial t} = -Ne\dfrac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \dfrac{Ne^2}{m}\vec{E}$.

2°) $\overrightarrow{\text{rot}}(\mu_0\vec{H}) = \mu_0\vec{j}$; $\overrightarrow{\text{rot}\dfrac{\partial \vec{B}}{\partial t}} = \mu_0\dfrac{\partial \vec{j}}{\partial t} = \dfrac{\mu_0 Ne^2}{m}\vec{E} = \dfrac{1}{\lambda^2}\vec{E}$

et $\overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{E} = -\dfrac{\partial \vec{B}}{\partial t}$.

D'où $\overrightarrow{\text{rot rot}\left(\dfrac{\partial \vec{B}}{\partial t}\right)} = \dfrac{1}{\lambda^2}\overrightarrow{\text{rot}}\vec{E} = -\dfrac{1}{\lambda^2}\left(\dfrac{\partial \vec{B}}{\partial t}\right)$ ce qui conduit à l'égalité demandée car div $\vec{B} = 0$

$\lambda = \left(\dfrac{m}{Ne^2\mu_0}\right)^{1/2} = 205$ Å.

3°) La seule solution physique pour $\partial B_z/\partial t$ est : $\dfrac{\partial B_z(x)}{\partial t} = \dfrac{\partial B_z(0)}{\partial t}e^{-x/\lambda}$

Pour un point M tel que $x_M \gg \lambda$, à l'intérieur du conducteur parfait, les variations de B_z au cours du temps seront nulles : si à l'instant initial $B_z(x_M)$ est nul, il le restera. Par contre si $B_z(x_M) = B_1 \neq 0$ cette valeur ne changera pas, le flux sera piégé. La courbe de première aimantation et le cycle d'hystérésis qui s'en déduit sont représentés sur la Fig. 48.

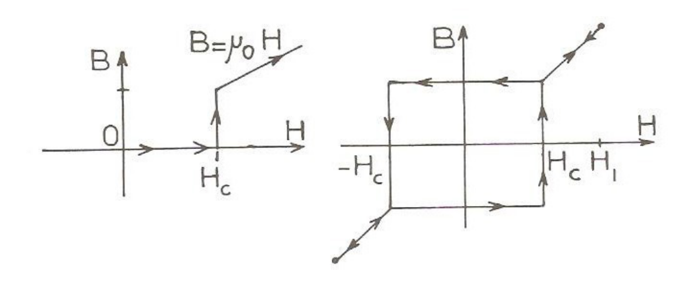


Figure 48

4°) $\overrightarrow{\text{rot}\ \vec{j}} = (1/\mu_0\lambda_L^2)\vec{B}$ et $\overrightarrow{\text{rot}\ \mu_0\vec{H}} = \mu_0\vec{j}$.

D'où $\overrightarrow{\text{rot rot}\ \vec{B}} = \mu_0\overrightarrow{\text{rot}\ \vec{j}} = \dfrac{-\vec{B}}{\lambda_L^2}$.

Ce résultat conduit à $\Delta\vec{B} - (1/\lambda_L^2)\vec{B} = 0$.

Soit, ici, à une solution de la forme $B_z(x) = B_z(0)\,e^{-x/\lambda_L}$.

5°) L'induction B ne pénètre pas dans le supraconducteur et en est chassée dès que le matériau devient supraconducteur.

Si on dérive l'équation de London par rapport au temps on obtient :

$$\text{rot}\,\frac{\partial \vec{j}}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0\lambda_L^2}\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0\lambda_L^2}\text{rot}\,\vec{E},$$

ce qui inclut l'égalité établie en 1° avec $\lambda_L = \lambda = (m/N_s e^2\mu_0)^{1/2}$.

Si on prend en compte les paires de Cooper de masse m^x de charge $-2e$ et de densité $N_S/2$ on obtient $\lambda_L = (m^x/2Ne^2\mu_0)^{1/2}$.

6°) Le tracé de la figure 48 à gauche est désormais réversible, le flux est expulsé dès que le matériau redevient supraconducteur.

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0(1+\chi)\vec{H}$$

Dans l'état supraconducteur $B = 0$ soit $\chi = -1$; c'est un diamagnétique parfait.

7°) $\text{rot}\,\vec{B} = \mu_0\vec{j}$; or $B_z = B^0{}_z \exp-(x/\lambda)$

d'où $j_y^{(x)} = \dfrac{1}{\mu_0}\left(-\dfrac{\partial B_z}{\partial x}\right) = \dfrac{B_z^0}{\mu_0\lambda}\exp-(x/\lambda)$.

L'atténuation exponentielle du courant est corrélée à celle de B dans le matériau supraconducteur.

Dans un volume dv situé près de la surface du supraconducteur, s'exerce la force de Laplace $d\vec{F} = \vec{J}dv \wedge \vec{B}$.

Par unité de surface orthogonale à xx' : $F = \int_0^\infty \vec{j}(x) \wedge \vec{B}(x)\,dx$, alors que la densité de courant critique, J_c, (c.-à- d. celle qui crée un champ critique à la surface du supraconducteur) correspond à $J_c \approx B_c/\mu_0\lambda$.

La pression correspondante, de même sens que Ox, est $B_0^2/2\mu_0$.

Application numérique : $J_c = 3{,}1.10^{12}$ A/m^2 ; $P_c = 2{,}55.10^3$ Pa.

Commentaire concernant les supraconducteurs

Le but de ce problème (et des deux qui suivent) est de familiariser le lecteur avec les propriétés physiques remarquables des supraconducteurs (voir aussi Ex V 2 bis et V 23). Ces propriétés con-

cernent non seulement la disparition de la résistance électrique mais aussi des propriétés magnétiques très spécifiques qui sont évoquées ci-dessus : Effet Meissner, champ et densité de courant critiques.

On connaît l'enthousiasme qu'a suscité la découverte de supraconducteurs à une température supérieure à celle de l'ébullition de l'azote liquide (J.G. Bednorz et K.A. Muller, Prix Nobel de Physique 1987 à la suite de leur article Zeit. Phys 64-1986-189 portant sur la supraconductivité des oxydes de cuivre du type Y Ba Cu 0). Mais, il faut noter que si les effets mentionnés dans le présent exercice (au moins dans leur généralité) concernent tous les supraconducteurs, les thèmes développés dans les deux exercices qui suivent ne concernent que les (anciens!) supraconducteurs à base de métaux et d'alliages métalliques. Les mécanismes microscopiques de la supraconductivité à haute température ne sont pas actuellement totalement compris mais ils semblent liés au comportement bidimensionnel des porteurs de charge dans les plans Cu O_2 — voir Ex. V 2 bis—. Pour en savoir plus on ne saurait trop recommander au lecteur l'article de Bednorz et Muller dans la Recherche n° 195 janv. 1988 p. 52-60.

• Problème n°8 : Densité des paires de Cooper dans les supraconducteurs métalliques

Dans un modèle simple, la supraconductivité est interprétée comme la possibilité pour 2 électrons de former des paires obéissant à la statistique de Bose-Einstein.

Le supraconducteur est donc constitué de 2 fluides, l'un formé par les électrons normaux et libres de densité n_e, l'autre formé par les paires de densité n_p.

1°) Dans l'état normal mais à très basse température (on négligera la dépendance de l'énergie de Fermi E_F avec T, soit $E_F(o)$), donner l'expression de la densité d'électrons libres n_0 en fonction de $E_F(N)$.

2°) Dans l'état supraconducteur, l'énergie de Fermi est légèrement abaissée : $E_F(S) = E_F(N)\,(1-\delta)$ avec $0 < \delta \ll 1$.

Que devient l'expression de n_0 soit n_e ? En déduire l'expression de la densité des paires en fonction de n_0 et δ.

3°) Dans une évaluation indépendante (basée sur la statistique de Bose), on obtient pour la densité des paires $n_p = 2{,}6\left(\dfrac{mk_BT_c}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$ avec m = masse de l'électron et T_c = température critique.

Evaluer numériquement n_e et n_p dans le cas du plomb avec $T_c = 7{,}2$ K et $E_F(N) = 6$ eV. En déduire la valeur numérique de δ.

(h, k_B, m, e)

Solution :

1°) . $E_F = (\hbar^2/2m)\,(3\pi^2 n)^{2/3}$ — *cf.* résumé du cours —, d'où

$$n_0 = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2mE_F(N)}{\hbar^2}\right)^{3/2}$$

2°) Quand E_F (N) devient E_F (N) (1-δ), on obtient :

$n_e = n_0(1-\delta)^{3/2} \approx n_0[1-(3/2\delta)]$ d'où (conservation de la charge électrique) :

$n_p = \frac{1}{2}(n_0 - n_e) = (3/4)\delta \cdot n_0$.

3°) $n_0 = 6{,}72\ 10^{28}$ e/m^3 ; $n_p = 3{,}45.\ 10^{23}$ e/m^3 ; $\delta = 6{,}8.10^{-6}$.

N.B. : Si la supraconductivité des oxydes mixtes de cuivre n'est pas encore totalement comprise, celle des alliages métalliques est expliquée par la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (Nobel Physique 1972). Cette théorie repose sur l'attraction de paires d'électrons par l'intermédiaire des phonons (un électron se propageant dans le cristal attirerait les ions du réseau qui à leur tour attirerait un deuxième électron: formation des paires de Cooper). Ce nouvel état a une énergie plus basse que l'état normal et est séparé de celui-ci par une bande interdite (0,3-3 meV). Dans le présent problème cette bande interdite est $\delta \cdot E_F \approx 0{,}04$ meV soit un ordre de grandeur plus faible que dans la réalité... Ex. V 23.

• Problème n°9 : Relation de dispersion des ondes électromagnétiques dans les supraconducteurs métalliques à 2 fluides

Dans un supraconducteur à 2 fluides, la densité de courant total, J, est la somme des densités de courant normal J_N et supraconducteur J_S : $\vec{J} = \vec{J}_N + \vec{J}_S$ ou $\vec{J}_N = \sigma_0 \vec{E}_0 \cdot \sigma_0$ est la conductibilité normale donnée par les n_e électrons normaux alors que j_s obéit à l'équation de London (dans laquelle λ_L est déterminée à partir des n_s électrons supraconducteurs par unité de volume : $\sqrt{m/n_s e^2 \mu_0}$)

1°) A partir des équations de Maxwell et en tenant compte de la densité de courant de déplacement, montrer que la relation de dispersion des ondes électromagnétiques dans un tel supraconducteur est :

$$k^2 = -i\mu_0\sigma_0\omega - (1/\lambda_L^2) + \omega^2\mu_0\varepsilon_0$$

2°) Comparer la contribution du courant normal à la contribution du courant supraconducteur et déterminer le domaine de fréquences pour lequel le supracourant court-circuite le courant normal. On exprimera le résultat en fonction de n_e, n_s et τ (temps de relaxation des électrons normaux) après avoir comparé λ_L à l'épaisseur de peau $\delta = \sqrt{2/\mu_0\sigma_0\omega}$.

En fait, la relation établie n'est valable que pour des photons dont l'énergie est inférieure à la largeur de la bande interdite $E_g \approx k_B T_c$. La température critique du plomb est $T_C \approx 7°K$. Donner un ordre de grandeur de la fréquence limite imposée par cette dernière condition et en déduire qu'en tout état de cause le terme de densité de courant de déplacement est négligeable.

On rappelle l'équation de London : $\overrightarrow{\text{rot}\ j} = -\vec{B}/\mu_0\lambda_L^2$.

Solution :

1°) rot $(\mu_0 \vec{H}) = \mu_0 j_n + \mu_0 j_s + \mu_0 \frac{\partial D}{\partial t}$,

avec $j_n = \sigma_0 E$, et j_s tel que rot $\vec{j_s} = -(1/\lambda_L^2)\vec{B}$ — London —.

En prenant le rotationnel des 2 membres de l'égalité et en tenant compte de rot $\vec{E} = -\partial\vec{B}/\partial t$ on obtient :

$$-\Delta\vec{B} = -\mu_0\sigma_0\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} - \frac{1}{\lambda_L^2}\vec{B} - \varepsilon_0\mu_0\frac{\partial^2\vec{B}}{\partial t^2}$$

En insérant une solution de la forme $\vec{B} = \vec{B}_0 \exp i\ (\omega t - \vec{k}\vec{r})$, on obtient :

$$+k^2\vec{B} = -i\omega\mu_0\sigma_0\vec{B} - \frac{1}{\lambda_L^2}\vec{B} + \frac{\omega^2}{c^2}\vec{B}$$

2°) La partie droite de l'égalité comprend respectivement le terme lié à la conductivité normale, à l'équation de London et à la densité de courant de déplacement.

Compte tenu de $\sigma_0 = (n_e e^2\tau)/m$ *d'une part et de* $\lambda_L = (m/n_s e^2\mu_0)^{1/2}$ *d'autre part, le* courant de conduction normal sera court-circuité par le supra courant quand $(1/\lambda_L^2) \gg \omega\mu_0\sigma_0$ soit $\omega\tau \ll n_s/n_n$.

En d'autres termes, le supracourant l'emporte sur le courant normal quand la longueur de London λ_L est plus petite que l'épaisseur de peau normale $(\delta = \sqrt{2/\mu_0\omega\sigma_0} = \sqrt{2m/\mu_0 n_e e^2\tau})$.

$k_B T_C = 0{,}583$ meV., $\nu = k_B T_C/h = 14.10^{14}$ c/sec ; ou $\lambda\,(\text{OEM}) = 2{,}1$ mm. La densité de courant de déplacement est toujours négligeable dans cette région spectrale (ce qui justifie les approximations faites dans le problème 7) car :

$$\frac{\omega^2}{c^2} = \frac{(2\pi)^2}{\lambda^2\,(\text{OEM})} \ll 1/\lambda_L^2 .$$

QUESTIONS

Q1 : Pourquoi le sodium fraîchement préparé a-t-il un éclat si brillant ?

Q2 : Partant de la pression atmosphérique, on introduit un échantillon de sodium dans une enceinte ultravide. L'opération affecte-t-elle la vitesse moyenne des électrons de conduction ? Si oui, précisez le signe et l'amplitude de la variation du niveau de Fermi sachant que la compressibilité du métal est de l'ordre de $1{,}6.10^{-10} m^2/N$.

Q3 : En comparant la valeur mesurée de σ pour un métal à l'expression $\sigma = ne^2\tau/m$, on obtient un temps de vol, τ, pour les électrons libres de l'ordre de 10^{-14} sec à l'ambiante. Quand un tel métal est soumis à un champ électrique de l'ordre de 100 V/m, la vitesse d'entraînement de ces électrons est telle que $v_e = eE\tau/m \approx 0,1 m$ /sec et la distance parcourue par un électron entre deux chocs serait donc $\Lambda \approx v_e\tau = 10^{-15} m$ soit 10^{-5} Å ! Où est l'erreur ? Quel est le bon ordre de grandeur pour Λ ?

Q4 : $\varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ ou $\varepsilon_1 + i\varepsilon_2$?

Q5 : Dans une gamme de température située autour de l'ambiante on peut écrire $\Delta\rho/\rho = \alpha\Delta T$. Quel est l'ordre de grandeur et le signe du coefficient de température α relatif à la résistivité ρ des métaux ?

Q6 : Pourquoi, pour focaliser les rayons X, ne peut-on construire des lentilles basées sur la loi de la réfraction de l'optique géométrique ?

Pourquoi assimile-t-on trajet optique et trajet géométrique dans la loi de Bragg ?

Q7 : Pourquoi dit-on des supraconducteurs qu'ils sont des diamagnétiques parfaits ?

Q8 : Quel est l'ordre de grandeur de la résistivité d'un métal comme le cuivre à la température ambiante ? Sans avoir recours aux supraconducteurs, que faire pour la minimiser ?

Q9 : Pourquoi appelle-t-on aussi les relations de Kramers et Kronig, relations de dispersion ?

Q10 : L'EXAFS permet d'obtenir la distance qui sépare deux atomes voisins mais les expériences de diffraction (notamment à l'aide des électrons lents) permettent d'avoir accès à la même information : Quel est donc l'intérêt de l'EXAFS ?

Q11 : En quoi l'effet Hall quantique est-il utile pour élaborer des étalons de résistance ?

Q12 : Combien d'atomes sont nécessaires à un agrégat pour qu'il acquière un caractère métallique ?

Q13 : A quelle difficulté se heurte-t-on quand on recherche un métal bon conducteur de l'électricité et mauvais conducteur de la chaleur ?

Q14 : Quelle épaisseur minimale doit avoir un film métallique pour qu'on soit en droit d'utiliser la résistivité du métal massif pour le calcul de sa résistance ?

Q15 : Pourquoi les vedettes du petit écran ont une dette de reconnaissance envers Dushman ?

Q16 : Quelle méthode simple permet d'évaluer la densité des lacunes dans un métal ?

Q17 : Quels sont les problèmes et exercices du présent chapitre qui requièrent des connaissances en cristallographie ?

Q18 : Quelles méthodes expérimentales doit-on mettre en œuvre pour obtenir, dans un métal ou un semiconducteur fortement dopé, d'une part le signe et la densité des porteurs, d'autre part leur mobilité ?

Q19 : Un électron atomique est éjecté de son niveau initial par une irradiation d'électrons ou de rayons X. Est-ce que l'émission d'un photon est le seul processus de retour à l'équilibre ?

- **Réponses en fin d'ouvrage.**

CHAPITRE 5

Théorie des bandes (autres métaux, semiconducteurs, isolants)

RÉSUMÉ DE COURS

1. Introduction

Le modèle des électrons libres s'applique avec succès à certains métaux mais il ne permet pas de rendre compte des propriétés électriques des semi-métaux, des semiconducteurs et des isolants car il néglige l'énergie potentielle des électrons de valence soumis à l'action des ions du réseau cristallin.

2. Théorie des bandes

Les solutions générales de l'équation de Schrödinger $\left[-\frac{\hbar^2}{m}\Delta + V\right]\psi = E\psi$ ont la forme d'ondes de Bloch $\psi(\vec{r}) = u(\vec{r})\,e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ dans lesquelles $u(\vec{r})$, a, comme V, la périodicité du réseau : à une dimension, $u(x) = u(x + a)$ parce que $V(x) = V(x + a)$.

Donc le vecteur d'onde $\vec{k}$ a toujours un sens, les composantes de $\vec{k}$ sont (comme pour les e^- libres) quantifiées (C.L.P. $k_x = n_x 2\pi/L_x$, $k_y = n_y 2\pi/L_y$, $k_z = n_z 2\pi/L_z$) et les entiers n_x, n_y, n_z représentent les bons nombres quantiques des électrons.

Au delà de la forme générale indiquée ci-dessus, les solutions analytiques rigoureuses sont impossibles à obtenir. Suivant la nature du cristal, différentes simplifications sont introduites pour obtenir la relation de dispersion $E = f(k)$.

Pour les métaux, il s'agira par exemple de l'approximation des électrons presque libres qui consiste à considérer que le potentiel cristallin, périodique, perturbe peu la propagation des électrons de valence. La relation de dispersion obtenue s'écarte peu de la parabole des électrons libres sauf quand l'extrémité de leur vecteur d'onde k s'approche des limites de zones de Brillouin, c'est-à-dire quand les conditions de Bragg sont quasiment satisfaites. Quand les conditions de Bragg sont strictement satisfaites, les ondes électroniques correspondantes ne peuvent plus se propager (l'amplitude des ondes réfléchies est égale à celles des ondes incidentes conduisant ainsi à l'apparition d'ondes stationnaires) ce qui entraîne l'apparition d'une bande d'énergie interdite dont la largeur est proportionnelle à (la composante de Fourier de) l'énergie potentielle correspondante.

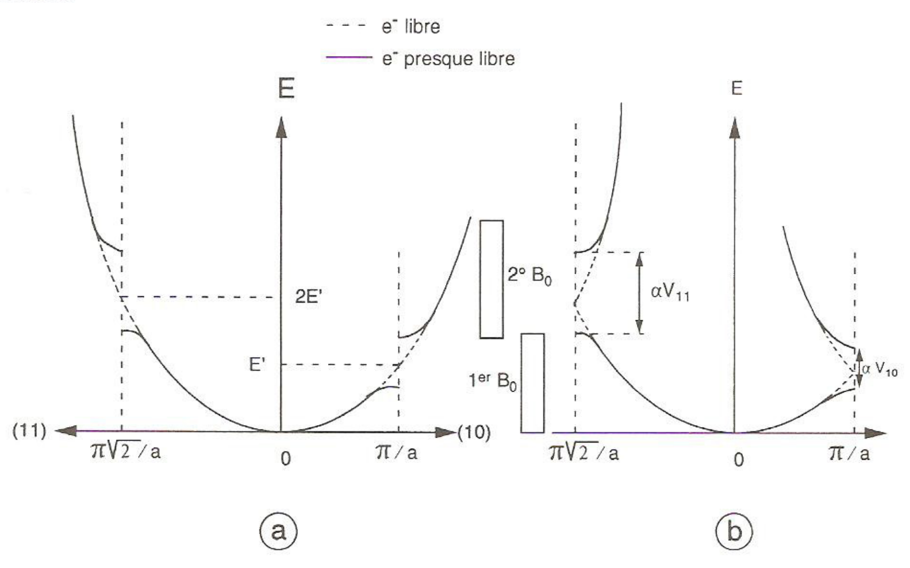
A l'opposé, pour les isolants et les semiconducteurs, la méthode des liaisons fortes consiste à partir des états propres des atomes isolés et à considérer l'effet de leur condensation à l'état solide

comme une perturbation responsable de l'apparition d'une liaison chimique entre les atomes proches voisins. A l'aide de fonctions d'onde satisfaisant au théorème de Bloch, cette approximation, appelée aussi combinaison linéaire d'orbitales atomiques (L.C.A.O. en anglais), conduit à des relations de dispersion de la forme :

$E(k) = E_0 - \alpha - \gamma \sum_j e^{-\vec{k}\vec{\rho}_j}$ (1) dans laquelle E_0 représente l'énergie atomique initiale, α, l'énergie propre de l'orbitale et γ l'énergie de recouvrement ou de saut entre atomes voisins (distants de ρ_j et que l'on limite généralement aux j premiers voisins). α et γ étant positifs, on observera que α conditionne la cohésion du cristal alors que la largeur de la bande d'énergie sera proportionnelle à γ : plus le couplage entre voisins est faible plus la bande est étroite (ou plate).

On aura compris que la détermination des structures de bandes est une tache complexe qui dépasse le but assigné à cet ouvrage. En postulant la validité des expressions analogues à (1), par exemple, ce but est d'étudier l'influence du potentiel cristallin sur la surface de Fermi, la densité d'états pour comprendre les propriétés électroniques des cristaux concernés.

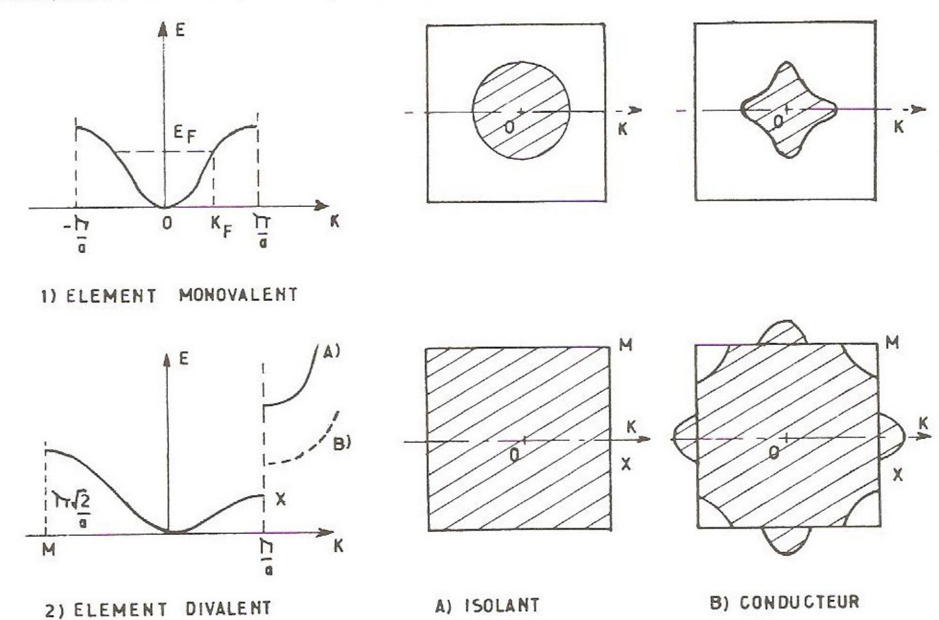
Quelque soit le mode de calcul, la représentation des courbes de dispersion des électrons de valence, E = f (k) suit soit le schéma des zones étendues soit le schéma des zones réduites. Les figures a et b illustrent ces deux types de représentation pour des électrons obéissant à la théorie des électrons presque libres. On notera en particulier le fait que, suivant l'amplitude des discontinuités en bout de zone de Brillouin, on peut avoir recouvrement ou non recouvrement des bandes d'énergie autorisées.



3. Remplissage des états disponibles : surface de Fermi

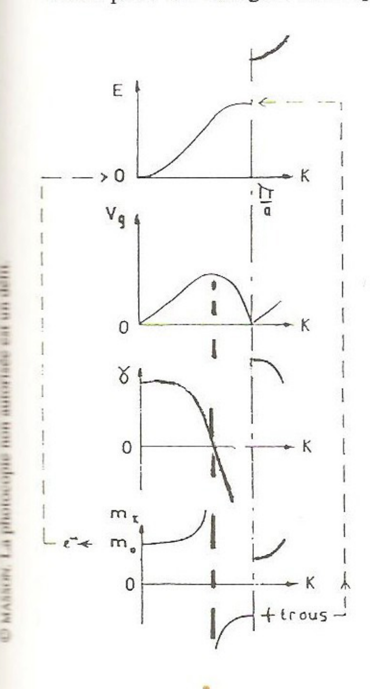
- Chaque bande autorisée ne peut accepter que deux électrons de valence par motif.
- S'il y a un seul électron de valence par motif (cas des métaux alcalins monovalents) le remplissage laisse la première bande à moitié vide : les états occupés et le niveau de Fermi sont souvent sensiblement les mêmes que ceux obtenus dans la théorie des électrons libres, ce qui justifie à postériori les succès de cette théorie (voir figures).
- S'il y a 2 électrons de valence dans la maille fondamentale, on peut obtenir — à 2 dimensions — soit un remplissage complet de la première bande soit un remplissage incomplet de celle-ci et un

début de remplissage de la seconde bande (selon l'amplitude des discontinuités de la bande interdite-voir figure ci-dessous et Ex. 5). En généralisant ce raisonnement et compte tenu du fait qu'une bande pleine ne conduit pas l'électricité, on peut ainsi expliquer l'existence de bons (métaux) et de mauvais (semiconducteurs, isolants) conducteurs.



4. Densité d'états, masse effective, électrons et trous

• La courbure de la bande en bout de zone de Brillouin introduit un accroissement de la densité d'états pour les énergies correspondantes



$$g(E) = g(k)\frac{dk}{dE} = \frac{g(k)}{\hbar v_g}.$$

• Pour tenir compte des effets du potentiel périodique dans la dynamique des électrons soumis éventuellement à une force extérieure $\vec{F}_e$ on assimile ces électrons à des particules libres dont la masse m* est $\frac{1}{m^x_{ij}} = \frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}\right)$; mais si $m^* < 0$ (en bout de zone de Brillouin voir fig. ci-contre) plutôt que de traiter des électrons avec une masse et une charge (–e) négatives, on préfère opérer sur des trous ($m^x > 0$, $q = e$)

– e, m soumis à $\vec{F}_e$ + Réseau =	
e, m* (trou) ou – e, m* (electrons)	soumis à $\vec{F}_e$ seul (avec $m^* > 0$)

5. Succès de la théorie des bandes

• Distinction entre métaux, semi-métaux, semi conducteurs et isolants (*cf.* Ex. 5 et 9); cohésion des métaux de transition (Ex. 8).

• Conduction par trous décelée par le signe de l'effet Hall (Ex. 18).

• Couleur des isolants et des semi conducteurs (*cf.* Ex. 25 et 28).

• Présence du ferromagnétisme dans Ni et non dans Cu (Ex. 7).

• Changement de phase des alliages (*cf.* Ex. 6).

6. Semiconducteurs (généralités)

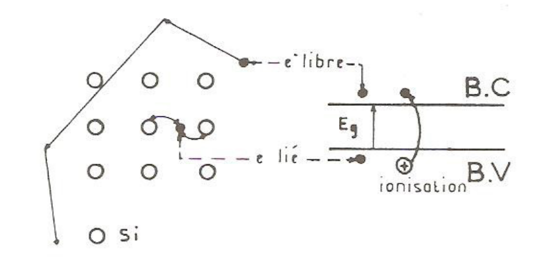
• Ce sont des corps (le plus souvent éléments de la 4° colonne ou alliages binaires III-V) dont la résistivité, σ^{-1}, à la température ambiante est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants $(10^{-2}\Omega\text{cm} < \rho < 10^{9}\Omega\text{cm})$ et est liée à la largeur de la bande interdite $E_g(0,1\text{eV} < E_g < 2\text{eV})$.

• La conductivité σ croit fortement avec la température et avec l'addition d'impuretés n_d (semi conducteurs extrinsèques dopés n : impuretés As, Sb — ou dopés p : impuretés Al, In, B —).

• Avec 2 types de porteurs $\vec{j} = \rho_1\vec{v}_1 + \rho_2\vec{v}_2$. S'il s'agit de n_e électrons et n_t trous et avec

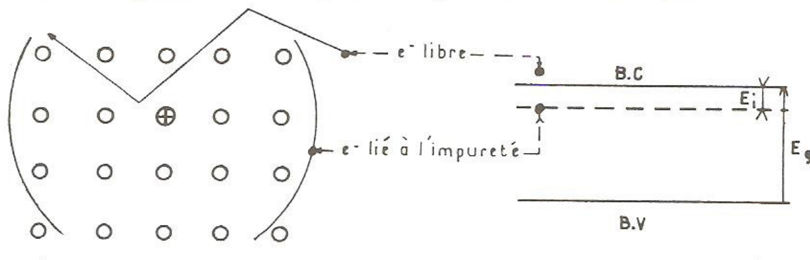
$$\vec{v}_e = -\mu_e\vec{E} \text{ et } \vec{v}_t = \mu_t\vec{E} : \qquad \boxed{\sigma = e(n_e\mu_e + n_t\mu_t)}.$$

• Si n_d est négligeable le semi conducteur est intrinsèque $n_e = n_t = n_i$



Dans l'espace réel, la rupture d'une liaison entre atomes se traduit (dans le schéma des bandes) par le transfert d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction : création d'une paire électron-trou.

• L'électron supplémentaire apporté par impureté pentavalente sera dans la bande de conduction s'il s'est arraché à l'attraction de cette impureté ; son niveau énergétique sera dans la bande interdite s'il reste lié à l'impureté initiale mais son énergie de liaison sera faible.



7. Loi d'action de masse

$$n_e = \int_{E_g}^{\infty} g_e(E) \cdot f(E)\, dE\,, \quad n_t = \int_{-\infty}^{0} g_t(E) \cdot f_t(E) \cdot dE\,.$$

les g (E) se réfèrent, ici, à un volume unitaire.

• $5k_BT < E_F < E_g - 5k_BT$: S. C non dégénéré

$$n_e = N_C \exp\frac{E_F - E_g}{k_BT} \text{ avec } N_C = 2\left(\frac{2\pi m^*_e \cdot k_BT}{h^2}\right)^{3/2}.$$

$$n_t = N_V \exp -\frac{E_F}{k_BT} \text{ avec } N_V = 2\left(\frac{2\pi m^*_t \cdot k_BT}{h^2}\right)^{3/2}.$$

Formule pratique (F1) : $N_c = 2,5\left(\frac{m_e^x}{m_0}\right)^{3/2}\left(\frac{T}{300}\right)^{3/2} 10^{19}\,\text{cm}^{-3}$

Loi d'action de masse $\boxed{n_e n_t = N_C N_V \exp -\frac{E_g}{k_BT} = n_i^2}$

d'où, pour un S. C. intrinsèque, $n_i = (N_C N_V)^{1/2} \exp -\frac{E_g}{2k_BT}$

et $\sigma = n_i e(\mu_e + \mu_t)$: $\sigma \propto \exp -\frac{E_g}{2k_BT}$.

Pour un S.C. dopé si n_d petit ou T grand : $n_e \approx n_d$

si n_d grand ou T faible : $n_e \propto \exp -\frac{E_i}{2k_BT}$.

L'addition d'impuretés n entraîne la diminution des trous (compensation) et l'accroissement de la concentration électronique provoque une élévation du niveau de Fermi (Ex. 10).

• Si $E_g - 5k_BT < E_F < E_g + 5k_BT$: S.C. partiellement dégénéré

• Si $E_F > E_g + 5k_BT$: S.C. complétement dégénéré

(voir Pb. n° 5)

8. Différents types de semiconducteurs

Le silicium reste le matériau semiconducteur le plus utilisé dans les dispositifs électroniques (*cf.* Pb 7 et 8) toutefois il est à bande interdite indirecte (le minimum de la B.C et le maximum de la B.V ne se situent pas au même endroit de la zone de Brillouin).

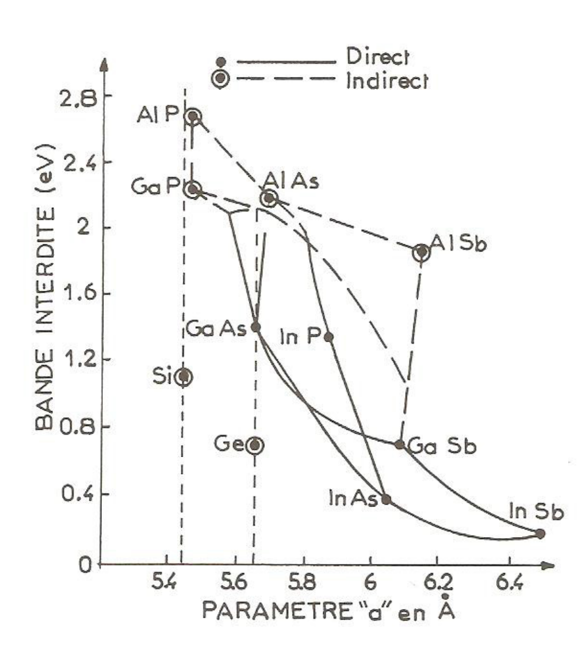
Pour certaines applications on a recours à des composés III-V à bande interdite directe. Certaines de leurs propriétés peuvent se déduire simplement de la structure de bande (*cf.* Ex. 21) et l'on peut même élaborer des alliages du type $III_x III'_{1-x} V$ ou le choix de la concentration x d'un élément de la IIIè colonne (ou de la Vè colonne) par rapport à (1 - x) la concentration de l'autre élément de la

même colonne (III') permet d'ajuster la largeur de bande interdite à la valeur désirée (*cf.* Ex. 21). Si avec un matériau homogène tel que l'As Ga, on peut réaliser des diodes Gunn (*cf.* Ex. 30) on peut aussi élaborer des hétérostructures (puits quantiques et super-réseaux) aux propriétés électroniques remarquables (*cf.* Pb 9).

Le tableau et la figure ci-dessous indiquent certaines valeurs spécifiques relatives aux semiconducteurs.

E_g (eV)		Mobilité $(cm^2/V \cdot s)$	
cristal	300°K	Electrons	Trous
Diamant	5,4 (i)	1 800	1 200
Si	1,14 (i)	1 300	500
Ge	0,67 (i)	4 500	3 500
InSb	0,18 (d)	77 000	750
InAs	0,35 (d)	33 000	460
InP	1,35 (d)	4 600	150
GaAs	1,43 (d)	8 800	400

TABLEAU. Largeur de bande interdite E_g (i = indirect; d : direct) et mobilité des porteurs de quelques semiconducteurs.



Largeur de bande interdite de quelques semiconducteurs en fonction de leur paramètre cristallin

EXERCICES

• Exercice 1 : Electrons « s » liés dans une rangée d'atomes identiques

Dans l'approximation des liaisons fortes l'énergie E des électrons « s » obéit à la relation :

$$E = -\alpha - \gamma \sum_m e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\rho}_m}$$

dans laquelle α et γ sont des énergies positives qui peuvent être calculées, $\vec{k}$ est le vecteur d'onde des électrons et $\vec{\rho}_m$ représente les vecteurs reliant l'atome situé à l'origine à chacun des atomes qui sont ses plus proches voisins.

a) Expliciter la relation de dispersion ci-dessus dans le cas d'une rangée d'atomes identiques équidistants de « a » : E = f (k) ?

b) En déduire l'expression de la densité d'états g (E) et celle de la masse effective m^x ; comment se simplifie cette dernière expression quand $ka \ll 1$?

L'énergie γ est liée au recouvrement des orbitales « s » entre premiers voisins et sa valeur décroît très rapidement quand la distance qui les sépare croit. Comment évolue la largeur de la bande quand on rapproche des atomes initialement éloignés ? Quelle est l'évolution concomitante de la masse effective des électrons en bas de bande.

c) Quelle est à 0°K la valeur de l'énergie de Fermi quand l'élément considéré est monovalent ?

d) $\alpha = 1$eV, $\gamma = 0{,}5$eV : représenter les courbes E = f (k) et g (E).

Avec a = 3Å, préciser la valeur numérique de m* pour les électrons situés au bas de la bande ; que dire de la masse des électrons situés en haut de bande ?

e) L'énergie α représente en fait la différence entre l'énergie d'un électron s dans l'atome isolé et l'énergie moyenne de l'orbitale correspondante dans le cristal. En déduire sans calcul un ordre de grandeur de l'énergie de cohésion (expression approchée et valeur numérique).

(e, m, $\hbar$)

Solution :

a) $\rho_m = \pm a$ d'où $E = -\alpha - 2\gamma \cos ka$.

b) On peut évaluer g (E) à partir de l'expression générale :

$g(E) = \dfrac{2V}{(2\pi)^3}\displaystyle\iint \dfrac{dS_E}{|\overrightarrow{\nabla_k E}|}$ — *cf.* Ex. IV-11 — soit plus simplement ici en utilisant l'égalité :

$g(E).dE = 4\, g(k).dk = 2g(|k|)\cdot dk$ avec $g(k) = \dfrac{Na}{2\pi}$ (*cf.* Ex. IV-13) d'où

$$g(E) = 4\cdot g(k)\cdot\frac{dk}{dE} = \frac{N}{\pi}\frac{1}{\gamma \sin ka} = \frac{N}{\pi\gamma}\frac{1}{\left[1-\left(\dfrac{E+\alpha}{2\gamma}\right)^2\right]^{1/2}}$$

(comparable au résultat IV-11c-β).

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} = \frac{2\gamma a^2}{\hbar^2}\cos ka = -\frac{E+\alpha}{\hbar^2}a^2 \text{ ; } m^* \Rightarrow \frac{\hbar^2}{2\gamma a^2} \text{ quand } k \to 0.$$

Quand les atomes sont éloignés $\gamma \approx 0$; le niveau électronique est discret et sans dispersion. La largeur 4γ de la bande croit quand les atomes se rapprochent. Plus la courbure en bas de bande est marquée plus la masse effective décroît (les électrons deviennent plus légers). Dans l'atome isolé $m^x = \infty$, traduit l'impossibilité de propagation des électrons, ce qui était prévisible puisque $v_g = 0$ car $\frac{\partial E}{\partial k} = 0$.

On signale que pour l'hydrogène $\gamma = 2E_H\left(1 + \frac{\rho}{r_B}\right)e^{-\frac{\rho}{r_B}}$ avec $E_H = 13{,}6\text{eV}$ et $r_B = 0{,}53$ Å

c) $$N = \int_{-\alpha-2\gamma}^{E_F} g(E)\,dE = \int_0^{k_F} 2\cdot g|k|dk = \frac{2Na}{\pi}|k_F|$$ soit $k_F = \frac{\pi}{2a}$; résultat logique puisque lorsque la bande complète $\left(-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}\right)$ elle peut recevoir 2 électrons par atome et que la densité g(k) (à une dimension) est constante. D'où $E_F = -\alpha$, que l'on peut aussi obtenir directement par :

$$N = \int_{-\alpha-2\gamma}^{E_F} g(E)\cdot dE = \frac{N}{\pi\gamma}\int_{-\alpha-2\gamma}^{E_F} \frac{dE}{\left[1-\left(\frac{E+\alpha}{2\gamma}\right)^2\right]^{1/2}} \Rightarrow \text{Arcsin}\left[\frac{E_F+\alpha}{2\gamma}\right] = 0 \text{ et } E_F = -\alpha$$

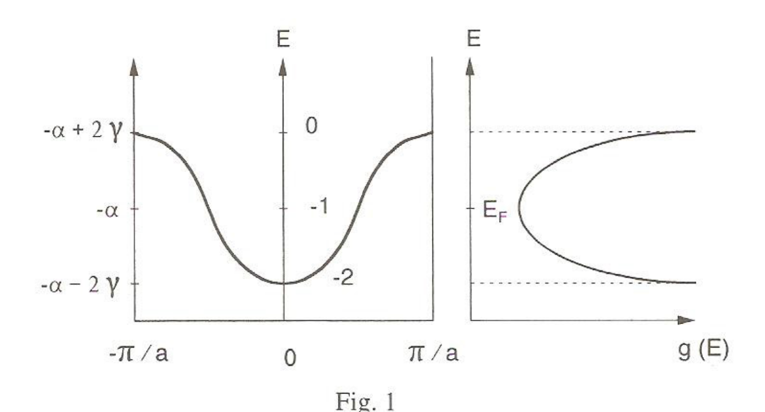


Fig. 1

d) $m^x = \frac{\hbar^2}{2\gamma a^2} = 0{,}4m_0$. Etant donné la symétrie de la courbe E = f (k), la masse effective est la même en valeur absolue au sommet et au bas de la bande mais elle est de signe opposé en haut de la bande, ce qui traduit un comportement de trous.

e) Compte tenu du choix de l'origine (0eV correspond ici à l'énergie de l'électron « s » dans l'atome isolé, il suffit de calculer l'énergie moyenne ramenée à 1e⁻, $\bar{E} = \frac{E_T}{N}$, dans la bande à moitié pleine avec $E_T = \int_{-\alpha-2\gamma}^{E_F} E\cdot g(E)\,dE$. Pour un gaz d'électrons libres à une dimension,

$\bar{E} = \frac{E_F}{3}$ à cause de la forte densité d'états en bas de bande. Comme on retrouve ici la même forme de g(E) pour $k \ll \frac{\pi}{a}$, on peut adopter la même valeur soit $E_c \approx \alpha + \left(\frac{4}{3}\right)\gamma \approx$ 1,66 eV (par e^- ou atome). Voir aussi l'évaluation effectuée dans l'ex. 4.

• Exercice 2 : Electrons liés dans un réseau plan

Dans l'approximation des liaisons fortes, l'énergie E des électrons « s » obéit à la relation

$$E = -\alpha - \gamma \sum_m e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_m}$$

dans laquelle α et γ sont des énergies positives calculables et $\vec{\rho}_m$ représente les vecteurs qui relient l'atome situé à l'origine à chacun de ses m proches voisins.

a) Dans le plan xOy, des atomes identiques sont distribués aux noeuds d'un réseau carré de côté « a » (cf Ex. III-9 et 18, IV-14); après avoir explicité la relation de dispersion E = f (k) des électrons de valence d'un tel réseau, préciser l'énergie E_Γ des électrons ayant un vecteur d'onde nul, puis les énergies E_X (et E_M) des électrons dont l'extrémité du vecteur d'onde en X (puis M) coïncide, dans l'espace réciproque, avec le point milieu situé entre l'origine Γ et le noeud 10 (puis le noeud 11).

α = 1 eV, γ = 0,5 eV : quelles sont les valeurs numériques prises par E_Γ, E_X et E_M ?

b) Expliciter les relations E = f (k) relatives aux directions $\overrightarrow{\Gamma X}$, $\overrightarrow{\Gamma M}$ puis $\overrightarrow{XM}$; représenter les courbes correspondantes en les comparant aux courbes de dispersion des électrons libres relatives aux mêmes directions.

Pour plus de clarté on pourra décaler la représentation $E' = f(k)$ relative au le modèle des e^- libres mais on évaluera numériquement les énergies E'_X et E'_M correspondantes en prenant une origine commune E_Γ et avec a = 3Å.

c) Donner l'équation générale des courbes d'isoénergie et préciser leur forme autour des points Γ et M.

Représenter les courbes correspondantes à l'intérieur de la première zone de Brillouin ainsi que la ligne particulière correspondant à $E_0 = -\alpha$. Quelle est l'allure de la ligne de Fermi quand l'élément considéré est monovalent ?

Sans la calculer explicitement mais en s'appuyant sur les résultats ci-dessus, représenter l'allure de la courbe de densité d'états g (E) et indiquer la largeur énergétique de la bande.

d) Donner l'expression du tenseur de l'inverse de la masse effective $\frac{1}{m^x}$. Valeur numérique de m^x autour des points Γ et M, ainsi qu'autour du point X avec a = 3Å.

($\hbar$, e, m)

Solution :

a) Dans l'espace direct, l'atome en 0 a 4 voisins : $\vec{\rho}_m = \begin{vmatrix} \pm a \\ 0 \end{vmatrix}$ et $\rho_m = \begin{vmatrix} 0 \\ \pm a \end{vmatrix}$ d'où, (k_x et k_y étant les composantes de $\vec{k}$) :

$$E = -\alpha - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a)$$

$$(\Gamma) \; : k_x = k_y = 0 : E = -\alpha - 4\gamma = -3\text{eV}.$$

$$(X) \; : k_x = \pi/a, k_y = 0 : E_x = -\alpha = -1\text{eV}.$$

$$(M) \; : k_x = k_y = \pi/a : E_M = -\alpha + 4\gamma = 1\text{eV}.$$

b) La relation établie en a) se réduit à :

- $E = -(\alpha + 2\gamma) - 2\gamma \cos k_x a$ dans la direction $\overrightarrow{\Gamma X}$ $(k_y = 0)$.
- $E = -\alpha - 4\gamma \cos \frac{|k|}{\sqrt{2}} a$ dans la direction $\overrightarrow{\Gamma M}\left(k_x = k_y = \frac{|k|}{\sqrt{2}}\right)$,
- $E = -\alpha + 2\gamma - 2\gamma \cos k_y a$ dans la direction $\overrightarrow{XM}$ $(k_x = \pi/a)$

alors que pour les électrons libres, on a obtenu (cf Ex. IV-14) :

$$E' = \frac{\hbar^2}{2m} k_x^2 \text{ suivant } (\overrightarrow{\Gamma X}), \; \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \text{ suivant } (\overrightarrow{\Gamma M}) \text{ et } \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi^2}{a^2} + k_y^2\right) \text{ suivant } (\overrightarrow{XM})$$

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \approx 4,2\text{eV}$$

soit $E'_x \approx 1{,}2$eV et $E'_M \approx 5{,}4$eV compte tenu du décalage de -3 eV de l'origine.

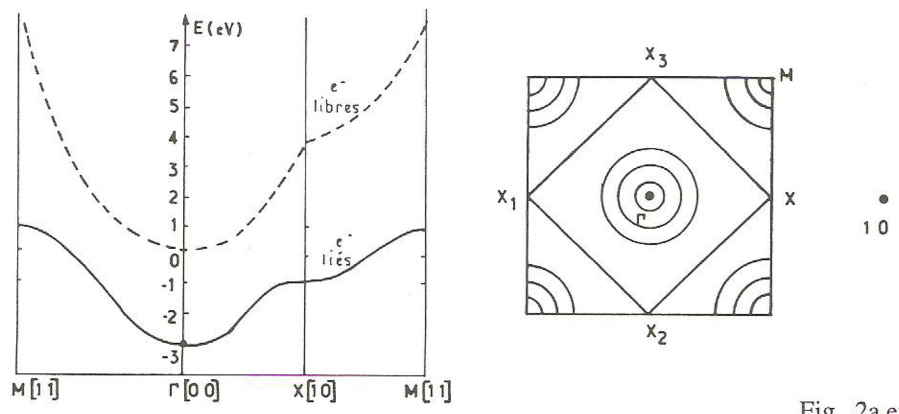


Fig. 2a et 2b

c) $E = -\alpha - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a) = \text{Constante}.$

Autour du point Γ : $\cos k_x a = 1 - \dfrac{(\Delta k_x \cdot a)^2}{2}$, $\cos k_y a = 1 - \dfrac{(\Delta k_y \cdot a)^2}{2}$

d'où $\dfrac{E + \alpha + 2\gamma}{\gamma a^2} = \Delta k_x^2 + \Delta k_y^2$: les lignes d'isoénergie sont circulaires.

Autour du point M :
$$\cos k_x a = \cos(\pi - \Delta k_x \cdot a) = \frac{(\Delta k_x \cdot a)^2}{2} - 1$$
$$\cos k_y a = \cos(\pi - \Delta k_y \cdot a) = \frac{(\Delta k_y \cdot a)^2}{2} - 1$$

Les lignes d'égale énergie sont aussi circulaires.

Quand $E = -\alpha$: $\cos k_x a = -\cos k_y a$ soit $k_y = \pm k_x \mp \dfrac{\pi}{a}$ $\left(-\dfrac{\pi}{a} \leq k_x, k_y \leq \dfrac{\pi}{a}\right)$.

La ligne d'isoénergie correspondante délimite à l'intérieur de la première zone de Brillouin un carré de côté $\dfrac{\pi\sqrt{2}}{a}$ admettant le point X et les points homologues $X_1\left(-\dfrac{\pi}{a}, 0\right)$, $X_2\left(0, -\dfrac{\pi}{a}\right)$, $X_3\left(0, \dfrac{\pi}{a}\right)$ comme sommets.

L'aire de ce carré est égale à la moitié de la première zone de Brillouin, elle contient $\dfrac{N}{2}$ cellules susceptibles de recevoir N électrons, le périmètre de ce carré représente la surface de Fermi de l'élément considéré quand il est monovalent (voir analogies avec phonons : Fig. Ex. III 9).

On pourra comparer ce résultat à celui acquis avec des électrons libres peuplant le même réseau carré (Ex. IV-14).

En bas de bande comme les surfaces d'isoénergie sont circulaires et que la relation de dispersion s'identifie sensiblement avec celle d'un gaz d'électrons libres à 2d : la densité d'états est constante.

Quand on s'approche de l'énergie $E = -\alpha$, la ligne d'isoénergie se transforme en carré alors que la pente de la courbe E = f (k) décroît.

En considérant l'expression $g(E) \propto \displaystyle\int \frac{dl_E}{\overrightarrow{\nabla_k E}}$ on constate que ces deux évolutions tendent toutes deux à un accroissement de g (E) par référence à son comportement, constant, pour les e^- libres. Enfin et surtout l'évolution de E = f (k) autour du point X marque la présence d'un plan tangent horizontal en X et ce point X est un point d'inflexion pour les courbes de type $\Gamma X \rightarrow XM$ inflexion confirmée par le signe différent à attribuer aux masses effectives en ce point en fonction de la direction de propagation. L'évolution de E = f (k) autour du point critique X conduit de fait à une singularité logarithmique dans la courbe de densité d'états (Pour le calcul détaillé voir Y. Quere [21] p. 306).

Au delà de $E = -\alpha$, on s'attend à une évolution symétrique à la précédente et pour s'en convaincre il suffit de représenter les courbes d'isoénergie autour du point M dans les zones de Brillouin

contiguës à la première (les lignes telles que XX_3 sont des axes de symétrie des courbes d'isoénergie).

L'allure de la courbe g(E), de largeur totale 8γ, est représentée sur la Fig 3.

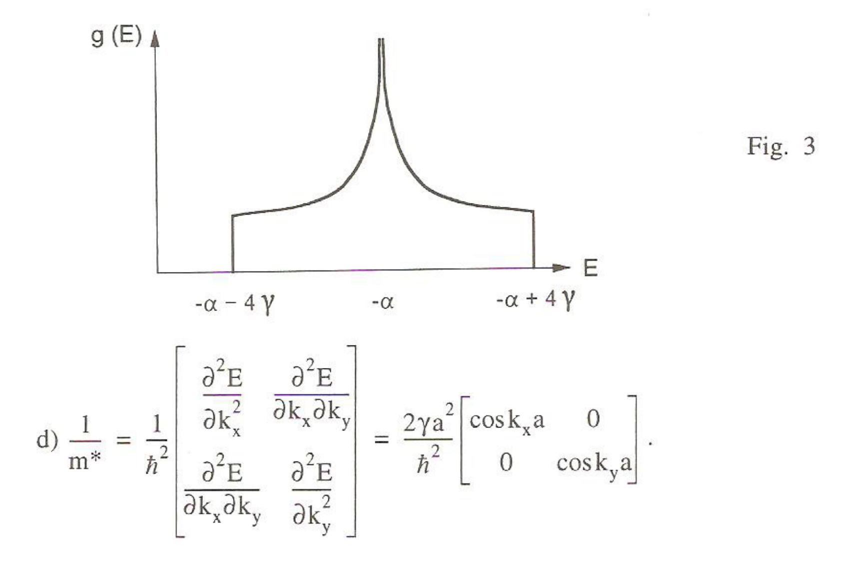


Fig. 3

d) $$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2}\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} \end{bmatrix} = \frac{2\gamma a^2}{\hbar^2}\begin{bmatrix} \cos k_x a & 0 \\ 0 & \cos k_y a \end{bmatrix}.$$

Autour du point Γ, $\cos k_x a = \cos k_y a \approx 1$, la masse effective des électrons est un scalaire positif égal à $\frac{\hbar^2}{2\gamma a^2} = 0,4 m_0$.

Autour du point M, $\cos k_x a = \cos k_y a = -1$, la masse effective est négative c'est la région des trous; on observera, de façon générale, que le signe de la masse effective autour des extréma des courbes E = f(k) est tel que $m^* > 0$ pour les minima et $m^* < 0$ pour les maxima.

Autour du point X : $m^{*-1} = \frac{2\gamma a^2}{\hbar^2}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$; on obtient un comportement d'électrons quand la force est dirigée suivant Ox, et un comportement de trous quand elle est dirigée suivant Oy.

- **Exercice 2 bis : Structure de bande des supraconducteurs à haute température. Influence des seconds voisins (variante de l'exercice 2)**

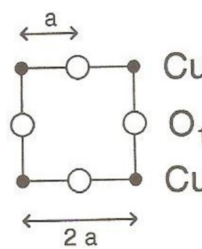
Les supraconducteurs à haute température ont en commun d'être constitués de couches de CuO_2 quasiment planes et perpendiculaires à l'axe c du cristal. On se propose d'établir la structure de l'une des n bandes de ce type de matériau, la plus importante, en considérant le réseau direct carré de maille 2a constitué d'un atome de cuivre en 0, 0 et de deux atomes d'oxygène en 1/2, 0 et 0, 1/2 — voir figure çi dessous —.

Pour atteindre ce but, on raisonne dans un espace réciproque à deux dimensions et on utilise l'approximation des liaisons fortes en incluant l'action des seconds voisins.

L'expression initiale est donc de la forme :

$$E(k) = E_0 - \gamma_1 \sum_m e^{-i\vec{k}\vec{\rho}_m} - \gamma_2 \sum_j e^{-i\vec{k}\vec{\rho}_j}$$

dans laquelle la sommation sur m concerne les premiers voisins distants de $\vec{\rho}_m$ alors que la sommation sur j concerne les seuls atomes d'oxygène seconds voisins distants de $\vec{\rho}_j$. L'énergie γ_1, est positive alors que γ_2, restreinte aux orbitales antiliantes entre les atomes d'oxygène (seconds voisins), est négative.



1°) Expliciter la forme générale prise par la relation de dispersion : E = f (k).

2°) Des calculs annexes donnent $|\gamma_2|/\gamma_1 = 0{,}45$ et l'on se propose d'évaluer les énergies correspondant à différents vecteurs $\vec{k}$.

Par commodité (et on l'admettra), on choisit d'explorer l'intervalle $-\pi/a \leq k_x, k_y \leq +\pi/a$ bien que la première zone de Brillouin soit limitée à $-\pi/2a, +\pi/2a$.

Exprimer les énergies prises au point Γ : $k_x = 0$, $k_y = 0$; au point X : $k_x = \pi/a$, $k_y = 0$; au point intermédiaire Δ : $k_x = \pi/2a$, $k_y = 0$; au point M : $k_x = \pi/a$, $k_y = \pi/a$ ainsi qu'aux points correspondant à $\overrightarrow{\Gamma M}/2$ et à $\overrightarrow{XM}/2$.

Représenter les courbes de dispersion dans les directions [10] soit $\overrightarrow{\Gamma X}$, [11] soit $\overrightarrow{\Gamma M}$ ainsi que $\overrightarrow{XM}$ et les comparer avec celles relatives à la seule prise en compte des premiers voisins.

3°) L'énergie de Fermi est telle que $E_F = E_0$. Positionner cette énergie sur les courbes de dispersion puis représenter la ligne correspondante dans l'espace réciproque à 2d.

Pour assurer la continuité de cette ligne de Fermi on sera amené à centrer cet espace au point M en situant les points de type Γ aux sommets d'un carré. Comparer avec la ligne d'isoénergie déduite de la seule action des premiers voisins.

4°) L'adjonction d'atomes étrangers dans les plans cristallins adjacents au plan CuO_2 de référence a pour effet de faire baisser par dopage p l'énergie de Fermi E_F. En se référant aux courbes établies du 2°, évaluer la diminution, ΔE_F, qui devrait conduire à un accroissement significatif de la densité d'états au niveau de Fermi $g(E_F)$ et donc à un accroissement notable de la conductivité σ (voir l'expression proposée dans l'Ex. IV. 19).

5°) Perpendiculairement aux plans des couches la relation de dispersion est du type $E(k_z) = -\gamma_c |k_z| c$ (avec $\gamma_c \ll \gamma_1$). Pourquoi cette relation est compatible avec un comportement bidimensionnel des porteurs de charges ?

◦ ***Solution :***

1°) En prenant l'origine sur un atome d'oxygène, il y a quatre Cu premiers voisins en ±a, 0 et 0, ±a . De plus, les quatre seconds voisins, O, sont caractérisés par des vecteurs $\vec{\rho}_j$ tels que $\vec{\rho}_j\,(\pm a, \pm a)$.

$$E(k) = E_0 - 2\gamma_1 (\cos k_x a + \cos k_y a) + 4|\gamma_2| \cos k_x a \cdot \cos k_y a$$

2°)

$$E(\Gamma) = E_0 - 4\gamma_1 + 4|\gamma_2| \approx E_0 - 2,2\ \gamma_1$$

$$E(X) = E_0 - 4|\gamma_2| = E_0 - 1,8\ \gamma_1$$

$$E(M) = E_0 + 4\gamma_1 + 4|\gamma_2| \approx E_0 + 5,8\ \gamma_1$$

$$E(\Delta) = E_0 - 2\gamma_1\ ;\ E(\overrightarrow{\Gamma M}/2) = E_0\ ;\ E(\overrightarrow{XM}/2) = E_0 + 2\gamma_1$$

Ces trois dernières énergies ne sont pas affectées par les seconds voisins.

Les courbes correspondantes sont représentées en traits pleins sur la figure 4, avec, en tirets, celles correspondant à $\gamma_2 = 0$.

On peut noter la distorsion significative apportée par l'action des seconds voisins.

Techniquement on remarquera que le choix de l'intervalle $-\pi / a < k_x, k_y < \pi / a$ permet d'explorer le domaine angulaire couvert par les cos $(k_{x,\,y}a)$ compris entre -1 et +1.

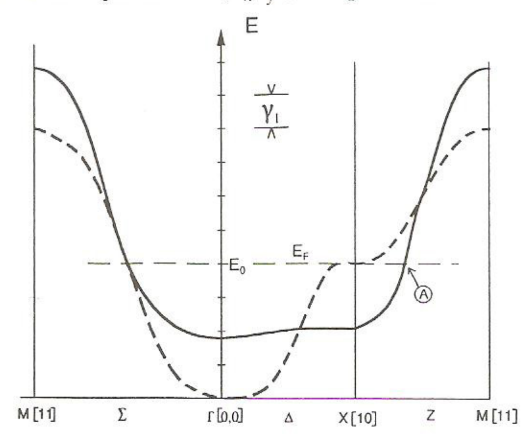


Fig 4

3°) Voir la figure 5, sur laquelle on obtient en tirets la courbe d'isoénergie carrée résultant de l'action des seuls premiers voisins (*cf.* exercice qui précède).

L'action des seconds voisins a pour effet de supprimer l'intersection de E_F avec E = f(k) au point singulier X (voir exercice précédent) pour la repousser entre X et M au point A sur la figure 4 et que l'on a reporté sur la figure 5, puis reproduit en tenant compte des symétries. La topologie de la surface de Fermi est donc profondément modifiée par l'action des seconds voisins.

4°) On observe que la bande entre Γ et M est quasiment plate, ce qui induit l'existence d'une région ayant une forte densité d'états puisque $\overrightarrow{\nabla_k E} \approx 0$ et que g(E) est tel que $g(E) \propto \int \frac{dl\,(E = Cste)}{|\nabla_k E|}$, d'où une valeur élevée de Γ (voir Ex. IV 19).

Fig. 5

Pour que le niveau de Fermi atteigne cette région de forte densité d'états il faut qu'il baisse d'une valeur sensiblement égale à $2\gamma_1$.

5°) $\partial^2 E/\partial k_z^2 = 0$; la masse effective des particules mesurée le long de l'axe c est infinie et ces particules sont donc astreintes à rester dans les plans de CuO_2.

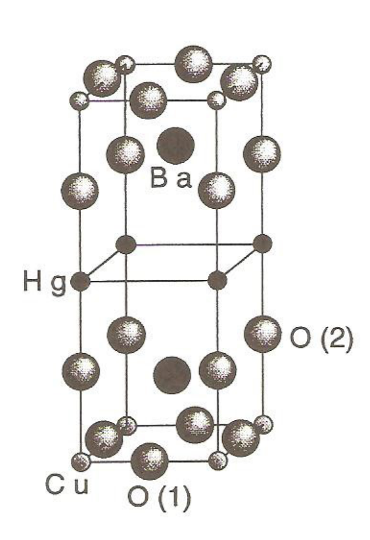
Commentaire :

La découverte des supraconducteurs à haute température a stimulé considérablement l'imagination et l'activité des physiciens du solide — réf. Pb. IV 7 —. La zoologie des matériaux de ce type s'enrichit chaque jour et la figure 6 a) représente la maille élémentaire de l'un d'entre eux : $HgBa_2CuO_4$ dont la température critique est $T_c = 95K$.

Si les mécanismes intimes de ce phénomène ne sont pas complétement compris (en mars 1994), le rôle déterminant joué par les électrons dans le plan des couches de CuO_2 recueille un consensus général.

Le présent exercice s'inspire des travaux de Yu et Freeman (J. of Electron Spectros. Rel. Phenom. 66, 1994, 281 et réf incluses : 27 et 38). Selon ces auteurs les causes intimes ne sont pas liées à l'existence du point singulier observé en X dans la courbe de densité d'états quand on ne prend en compte que les seuls premiers voisins -voir Ex. précédent- mais doivent être corrélées aux actions des seconds voisins qui induisent les distorsions de la surface de Fermi et de la courbe de dispersion qui viennent d'être étudiées. La figure 6 b complète leur analyse selon laquelle l'addition de 0,38 trou par maille élémentaire suffit à faire descendre le niveau de Fermi (de 0,4 eV) à la hauteur du maximum de g(E) comme cela a été suggéré dans la question n°4. Aux notations près, les résultats obtenus ici sont en parfait accord avec ceux de l'article de référence.

Sur le plan des parallélismes entre l'étude de la dispersion des électrons et celle des phonons, on se reportera aux Ex. III 3 à 5 mettant en évidence l'influence significative des seconds voisins sur la forme des courbes $\omega = f(k)$.



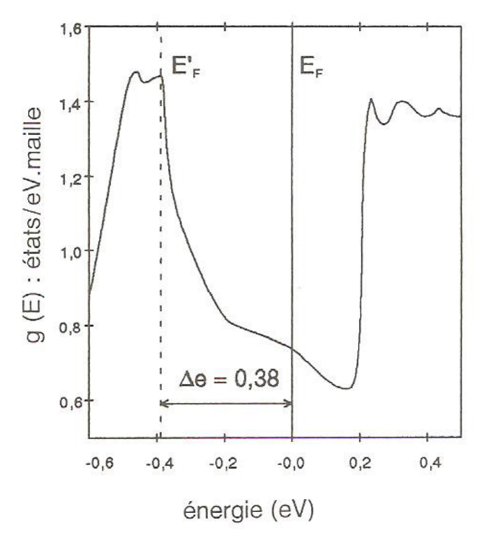


Fig. 6

- **Exercice 3 : Liaisons fortes dans un réseau cubique simple**

Dans l'approximation des liaisons fortes, la relation de dispersion des électrons « s » de valence est donnée par :

$$E = E_0 - \alpha - \gamma \sum_m e^{-i\vec{k}\vec{\rho}_m}$$

dans laquelle E_0, α et γ sont des énergies positives, $\vec{k}$ est le vecteur d'onde et $\vec{\rho}_m$ représente les vecteurs reliant l'atome situé à l'origine à ses « m » plus proches voisins.

1°) On considère un réseau cubique simple de maille a.

Expliciter la relation de dispersion des électrons « s ». Préciser la forme qu'elle prend le long des directions [100] soit $\overline{\Gamma X}$, [110] soit $\overline{\Gamma M}$, [111] soit $\overline{\Gamma W}$ et exprimer les énergies aux points X, M, W situés sur la première zone de Brillouin ainsi qu'au centre Γ (voir Fig. 7).

Comparer les évolutions obtenues le long de $\overline{\Gamma X}$ puis $\overline{\Gamma M}$ avec les évolutions correspondantes d'un réseau carré bidimensionnel (Ex. n°2).

Représenter les courbes de dispersion le long de $\overline{\Gamma X}$, $\overline{\Gamma M}$, $\overline{\Gamma W}$ ainsi que de $\overline{XW}$.

2°) Préciser l'expression de la masse effective, m^x, des particules situées au voisinage de Γ. Indiquer l'allure des courbes d'isoénergie dans cette région (ka << 1) ainsi que la courbe d'énergie $E' = E_0 - \alpha - 2\gamma$ obtenue dans le plan ΓXM ($k_z = 0$). En s'appuyant sur la symétrie de l'objet, décrire la surface d'égale énergie $E' = E_0 - \alpha - 2\gamma$.

Représenter aussi celle qui correspond à $E'' = E_0 - \alpha$ en considérant l'allure des lignes d'isoénergie pour différentes valeurs de k_z et en s'inspirant éventuellement des courbes obtenues à deux dimensions (réf Ex. n°2).

Une de ces deux surfaces représente la surface de Fermi d'un élément monovalent : laquelle ?

Sans la calculer explicitement, pouvez vous donner l'allure de la courbe de densité d'états g(E).



3°) Si on considère les états « p », les fonctions d'onde atomiques de départ n'ont plus la symétrie sphérique et la relation de dispersion donnée par l'approximation des liaisons fortes devient :

$$E = E_1 - \alpha_1 - 2\gamma_1 \cos k_x a - 2\gamma'_1 (\cos k_y a + \cos k_z a)$$

dans laquelle si E_1, α_1 et γ'_1 restent positifs, γ_1 est négatif et tel que $|\gamma_1| > \gamma'_1$.

Représenter, pour $k_z = 0$, l'allure des bandes s et p dans la direction k_x puis k_y avec $E_1 - \alpha_1 > E_0 - \alpha + 2\gamma$.

Donner aussi l'allure des courbes d'isoénergie de la bande « p » en étant toujours dans le plan $k_z = 0$.

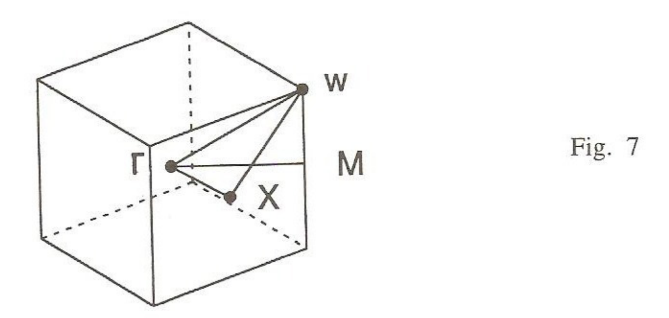


Fig. 7

Solution :

1°) Chaque atome a six premiers voisins : $\rho = (\pm a, 0, 0)$; $(0, \pm a, 0)$ et $(0, 0, \pm a)$.

$E = E_0 - \alpha - 2\gamma (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$.

Au point Γ, $k_x = k_y = k_z = 0$: $E(\Gamma) = E_0 - \alpha - 6\gamma$.

Suivant [100], $\overrightarrow{\Gamma X}$: $k_x = k, k_y = k_z = 0$: $E = E_0 - \alpha - 4\gamma - 2\gamma \cos ka$; et $E(X) = E_0 - \alpha - 2\gamma$.

Suivant [110], $\overrightarrow{\Gamma M}$: $k_x = k_y = k/\sqrt{2}$; $k_z = 0$;

$E = E_0 - \alpha - 2\gamma - 4\gamma \cos (ka/\sqrt{2})$ et $E_M = E_0 - \alpha + 2\gamma$.

Noter qu'à une translation des énergies près, il s'agit des résultats obtenus pour le réseau carré plan avec ici $E(\Gamma) = E_0 - \alpha - 6\gamma$.

Suivant [111], $\overrightarrow{\Gamma W}$: $k_x = k_y = k_z = k/\sqrt{3}$.

$E = E_0 - \alpha - 6\gamma \cos (ka/\sqrt{3})$ et $E(W) = E_0 - \alpha + 6\gamma$.

La figure 8 représente trois des quatre évolutions demandées. Pour la quatrième ($\overrightarrow{\Gamma M}$) voir la courbe 2b obtenue dans l'Ex. n°2.

2°) Au voisinage du centre de la zone, $\cos k_X a \approx 1 - \frac{(k_X a)^2}{2}$, $E = E_0 - \alpha - 6\gamma + \gamma a^2 k^2$.

Les surfaces d'isoénergie sont sphériques (isotropie) et sont peuplées d'électrons de masse $m^x = \frac{\hbar^2}{2\gamma a^2}$.

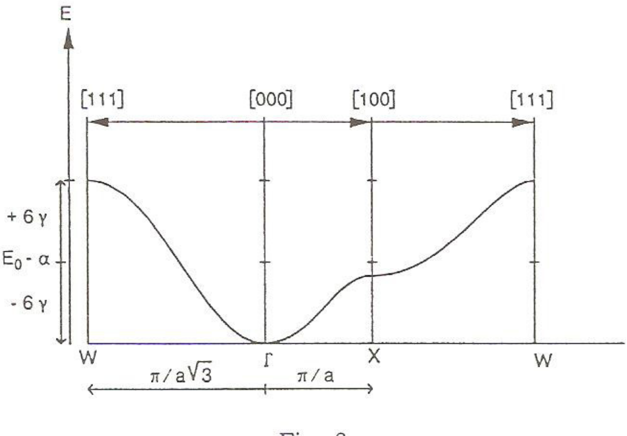


Fig. 8

Dans le plan $k_z = 0$, la ligne d'égale énergie $E' = E_0 - \alpha - 2\gamma$ correspond à $\cos k_x a + \cos k_y a = 0$ ce qui conduit à des droites d'équation $k_y = \pm k_x \pm \frac{\pi}{a}$ qui constituent un carré de sommets X_1, X_2, X_3, X_4 dans ce plan (voir Ex. 2).

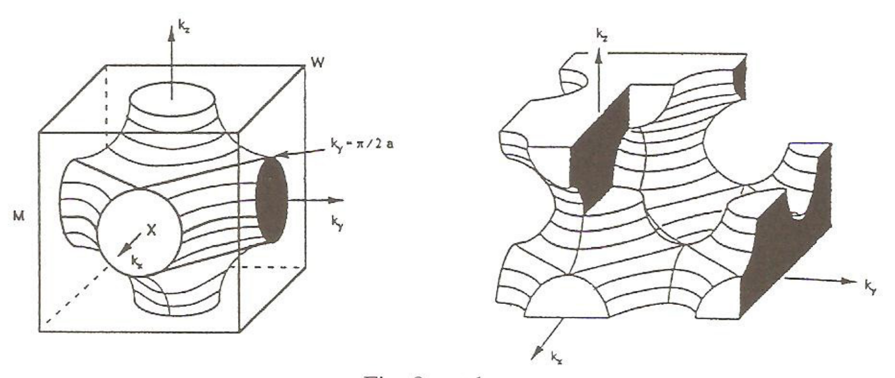


Fig. 9 a et b

Le raisonnement est aussi applicable successivement aux plans $k_x = 0$ puis $k_y = 0$.

La surface d'égale énergie $E' = E_0 - \alpha - 2\gamma$ est donc le cube qui admet pour sommets les points X_1 à X_6 tels que $\left(\pm\frac{\pi}{a}, 0, 0\right)\left(0, \pm\frac{\pi}{a}, 0\right)$ et $\left(0, 0, \pm\frac{\pi}{a}\right)$.

Contrairement au réseau 2d, ce ne saurait être la surface de Fermi d'un élément monovalent car son volume $\left(\frac{\pi\sqrt{2}}{a}\right)^3$ est inférieur et non égal à $\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$.

Les lignes d'isoénergie $E'' = E_0 - \alpha$ correspondent à $\cos k_x a + \cos k_y a = -\cos k_z a$.

A la cote $k_z = \pm\dfrac{\pi}{2a}$ on retrouve les droites $k_x = \pm k_y \pm \dfrac{\pi}{a}$ délimitant un carré (au trait renforcé sur la Fig. 9a).

Pour valeurs de $|k_z|$ croissant entre $\dfrac{\pi}{2a}$ et $\dfrac{\pi}{a}$, on obtient des valeurs décroissantes de $-\cos k_z a$ et les lignes d'isoénergie tendent à devenir circulaires sans strictement atteindre la circularité parfaite (en $k_z = \dfrac{\pi}{a}$, le pseudo rayon vaut $|k| \approx \dfrac{\pi}{2a}$).

A l'inverse, les valeurs de k_z telles que $0 < |k_z| < \dfrac{\pi}{2a}$ correspondent à des lignes d'isoénergies croissantes (au delà du carré dans le réseau à 2d : *cf.* Fig. 2b Ex. 2), ce sont des pseudo arcs de circonférences centrés en M. Compte tenu des symétries, on obtient l'allure de la Fig. 9a, qui correspond à la surface de Fermi d'un élément monovalent. Pour s'en convaincre, il suffit de répéter la structure obtenue (translations de $\dfrac{2\pi}{a}$ suivant successivement k_x, k_y, k_z) puis de prendre pour origine un point X pour constater que le volume des états inoccupés (trous) reproduit exactement le volume des états occupés — *cf.* Fig. 9b —.

On peut en principe évaluer g(E) à partir de $\displaystyle\iint \frac{dS}{|\overrightarrow{\nabla_k E}|}$ avec $\overrightarrow{\nabla_k E}$ suivant k_x tel que $2\gamma a \sin k_x a$, etc.

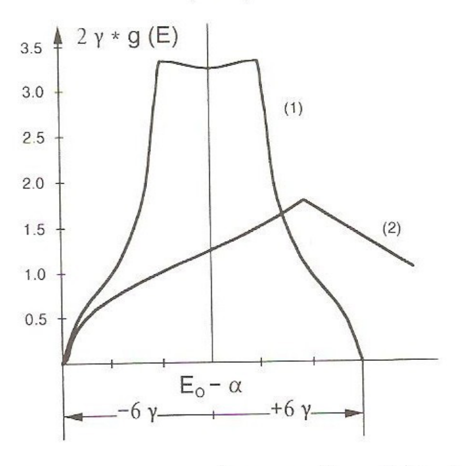


Fig. 10

Malgré la possibilité d'intégration par rapport à une seule variable, le résultat final reste purement numérique, aussi on se limitera à signaler i) la forme symétrique par rapport à l'énergie $E_0 - \alpha$; ii) le début évoluant en $\sqrt{E}$ comme pour des électrons libres à 3d qui auraient une masse m^x et le plateau atteint quand la surface d'isoénergie, E', entre en contact avec la zone de Brillouin (aux points X). Ce plateau correspond à une compensation entre la diminution de dS utile et la diminution de $\nabla_k E$. La Fig. 10 représente cette évolution comparée à celle des électrons libres, courbe 2, de même masse m^x; on notera aussi les différences avec la courbe g(E) correspondante obtenue à 2d (Fig. 3, Ex. 2).

3°) Voir Fig. 11a et b. Noter que la courbe E (k_x) des électrons p a une concavité tournée vers le bas alors que les courbes E (k_y,k_z) ont leur concavité tournée vers le haut. Les différentes courbes

d'isoénergie reproduites dans un espace $E = f(k_x k_y)$ permettent de restituer une surface en forme de selle de cheval et la masse effective des électrons p dans la direction k_x est négative.

Quand les bandes s et p se recouvrent, les relations proposées ne sont plus satisfaisantes et on doit partir d'orbitales hybrides qui conduisent à la relation de dispersion par la résolution d'une équation séculaire (voir Pb n°10 pour l'exemple du graphite et les ouvrages classiques [1] [11] [25] pour plus de détails). On retiendra surtout que, pour voir apparaître des bandes permises et interdites il faut partir d'un système comportant plusieurs niveaux atomiques, c'est-à-dire d'un système composé d'atomes différents ou s'ils sont identiques, considérer plusieurs orbitales ou des atomes en position non équivalente. L'étude du graphite combine ces deux dernières propriétés.

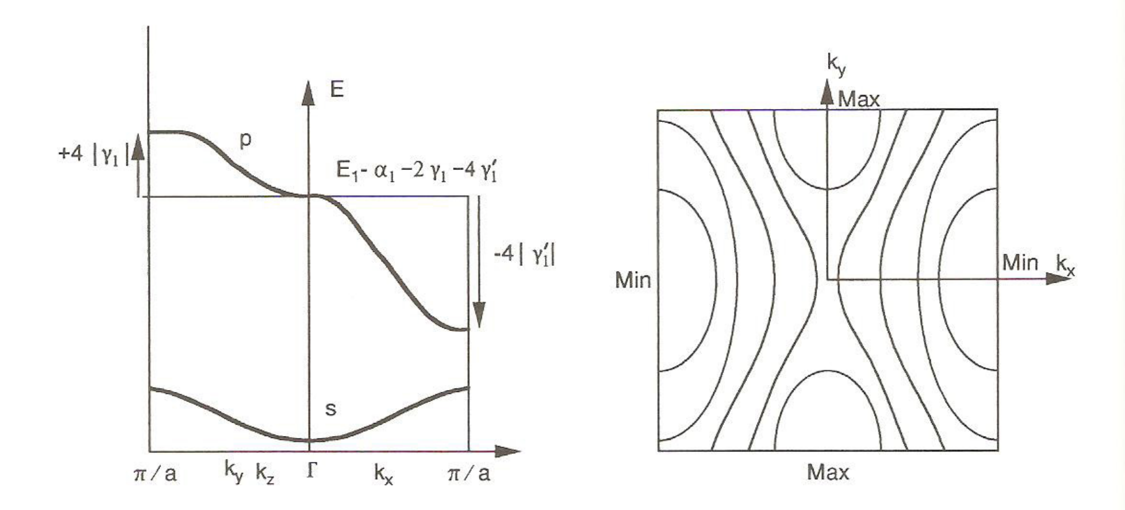


Fig. 11

• Exercice 3 bis : Liaisons fortes dans les réseaux c.c et c.f.c. (variante de l'exercice n°3)

On considère des atomes identiques situés aux nœuds d'un réseau successivement cubique centré (i) puis cubique à faces centrées (ii).

a) Construire la première zone de Brillouin de chacun de ces réseaux.

b) Expliciter dans chaque cas la relation de dispersion des électrons s dont la forme générale est (liaisons fortes) :

$$E = -\alpha - \gamma \sum_m e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\rho}_m}$$

dans laquelle α et γ sont des énergies positives calculables et $\vec{\rho}_m$ représente les vecteurs qui relient l'atome situé à l'origine à chacun de ses proches voisins.

c) Préciser les expressions de E aux points situés à l'intersection de la premières zone de Brillouin avec les directions [100], [110] puis [111] respectivement ainsi que la valeur $E(\Gamma)$ au centre de cette zone.

En déduire la largeur totale de la bande correspondante soit ΔE et donner l'expression de la masse effective m^x au voisinage de Γ ainsi que l'allure prévisible des surfaces d'isoénergie autour de ce point.

Solution :

a) Voir solution et fig. 10 de l'exercice I. 14

b) et c) Il s'agit d'une généralisation des exercices précédents.

i : c.c. huit voisins : $\rho = \left(\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\right)$; unité a.

$$E = -\alpha - 8\gamma\cos\frac{k_x a}{2}\cdot\cos\frac{k_y a}{2}\cdot\cos\frac{k_z a}{2}$$

En Γ, $k_x = k_y = k_z = 0$. $E(\Gamma) = -\alpha - 8\gamma$.

En H(100), $k_x = \frac{2\pi}{a}$; $k_y = 0, k_z = 0$. $E(H) = -\alpha + 8\gamma$.

En N(110), $k_x = k_y = \frac{\pi}{a}$; $k_z = 0$. $E(N) = -\alpha$.

En P(111), $k_x = k_y = k_z = \frac{\pi}{a}$. $E(P) = -\alpha$.

$\Delta E\,(\text{bande}) = 16\gamma$.

Au voisinage de Γ, $E = -\alpha - 8\gamma + 4\gamma k^2 a^2$.

Les surfaces d'isoénergie sont sphériques et peuplées d'électrons de masse $m^x = \frac{\hbar^2}{8\gamma a^2}$.

ii : c.f.c. 12 voisins : $\rho = \left(\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}, 0\right)$; $\left(\pm\frac{1}{2}, 0, \pm\frac{1}{2}\right)$; $\left(0, \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\right)$.

$$E = -\alpha - 4\gamma\left(\cos\frac{k_x a}{2}\cdot\cos\frac{k_y a}{2} + \cos\frac{k_x a}{2}\cdot\cos\frac{k_z a}{2} + \cos\frac{k_y a}{2}\cdot\cos\frac{k_z a}{2}\right).$$

En Γ, $E(\Gamma) = -\alpha - 12\gamma$.

En X(100), $k_x = \frac{2\pi}{a}$, $k_y = k_z = 0$, $E(X) = -\alpha + 4\gamma$.

En K(110), $k_x = k_y = \frac{3\pi}{2a}$, $k_z = 0$, $E(K) = -\alpha + 4\gamma\left(\sqrt{2} - \frac{1}{2}\right)$.

En L(111), $k_x = k_y = k_z = \frac{\pi}{a}$, $E(L) = -\alpha$.

$\Delta E\,(\text{bande}) = 16\gamma$.

Au voisinage de Γ, $E = -\alpha - 12\gamma + 4\gamma k^2 a^2$.

Les surfaces d'isoénergie sont sphériques et peuplées d'électrons de masse effective $m^x = \dfrac{\hbar^2}{8\gamma a^2}$.

Si, dans tous les cas, la masse effective est isotrope et les surfaces d'isoénergie sphériques autour du point Γ, ceci n'est plus vrai quand on développe les cosinus jusqu'au second ordre (en k^4) mettant en évidence les effets de la symétrie cristalline.

Une étude détaillée des densités d'états permettrait de montrer que la courbe g(E) est symétrique pour le réseau c.c. avec une singularité logarithmique pour l'énergie médiane $E_m = -\alpha$ alors qu'elle est dissymétrique pour le réseau c.f.c. avec une singularité logarithmique à l'énergie maximale $E_M = -\alpha + 4\gamma$.

• Exercice 4 : Dimérisation d'une chaîne linéaire

On considère une chaîne linéaire d'atomes équidistants de a, de longueur Na. Chaque atome apporte un électron à la bande que l'on désire étudier ; cet électron est localisé dans l'orbitale ϕ, lorsque l'atome considéré est libre. On décrira la chaîne par la méthode des liaisons fortes.

1°) On suppose que les seuls éléments de matrice du hamiltonien monoélectronique H_0 sont :

$$< \ell \,|H_0|\, \ell > = 0$$

$$< \ell \,|H_0|\, \ell + 1 > = -\gamma \quad (\gamma > 0)$$

où $|\ell \geq$ représente l'état quantique pour lequel la fonction d'onde de l'électron est $\phi_\ell(x)$. $(<\ell | \ell'> = \delta_{\ell\ell'})$.

1.1 : En observant que la chaîne est périodique (période a), écrire les fonctions d'onde $\psi_k(x)$ représentant des états stationnaires de vecteur d'onde k. 1.2 : En déduire la loi de dispersion E(k). Représentation graphique. 1.3 : Déterminer le niveau de Fermi (chaque atome apporte un électron). 1.4 : Déterminer la contribution de cette bande à l'énergie de cohésion.

2°) Les atomes de rang pair sont maintenus fixes, les atomes de rang impair subissent un léger déplacement u (fig. 12).

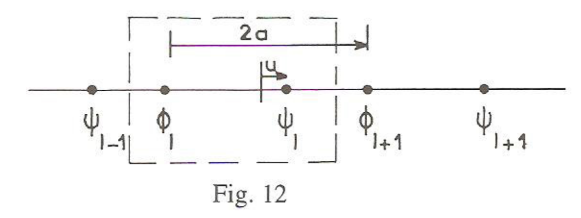


Fig. 12

Il est alors approprié de choisir une maille à 2 atomes (fonctions d'onde ϕ_ℓ et ψ_ℓ), avec a' = 2 a. Les éléments de matrice du nouvel hamiltonien H sont alors (avec $\alpha > 0$) :

$$< \phi_\ell \,|H|\, \phi_\ell > = < \psi_\ell \,|H|\, \psi_\ell > = 0$$

$$< \phi_\ell \,|H|\, \psi_\ell > = -\gamma + \alpha u$$

$$< \psi_{\ell-1} \,|H|\, \phi_\ell > = < \psi_\ell \,|H|\, \phi_{\ell+1} > = -\gamma - \alpha u$$

2.1 : En écrivant les fonctions d'onde sous la forme :

$$|\psi_k> = \sum_\ell e^{ik\ell a'}(A|\phi_\ell> + B|\psi_\ell>)$$

a) Déterminer la nouvelle loi de dispersion $\xi(k)$. b) Calculer la largeur de la bande interdite. c) Qu'en déduisez-vous quant à l'énergie de cohésion ? Calculer la variation de celle-ci sachant que lorsque z est faible :

$$\int_0^{\pi/2} [1-(1-z^2)\sin^2 x]^{1/2} dx \approx 1 + \frac{1}{2}z^2\left[\ln\frac{4}{|z|} - \frac{1}{2}\right]$$

2.2 : Les atomes de la chaîne sont en fait reliés entre eux par des « ressorts » de constante de force β. a) Exprimer en fonction de u l'énergie élastique de la chaîne. b) Donner l'expression de la variation d'énergie totale (électronique et élastique) de la chaîne lorsqu'elle subit la distorsion u. c) Etablir à l'équilibre l'expression de la distorsion en fonction des autres paramètres (α, β, γ).

Solution :

1°)

1.1 $\psi_k(x) = \sum_\ell e^{ik\ell a}\phi_\ell(x)$

1.2 $H_0|k> = \sum_\ell e^{ik\ell a} H_0|\ell> = E|k>$

$$<\ell| \longrightarrow \qquad Ee^{ik\ell a} = \sum_{\ell'} e^{ik\ell' a} <\ell|H_0|\ell'>$$

$$E = \sum_{\ell'} e^{ik\ell' a} <0|H_0|\ell'> = -2\gamma\cos ka \; ; E = -2\gamma\cos ka .$$

On observera les analogies entre le début de cet exercice et le début de l'exercice V.1 On établit ici la relation de dispersion dont la forme avait été suggérée dans l'énoncé de l'Ex. V.1. A la quantité $-\alpha$ près, la relation de dispersion et la courbe représentative, fig. 1, sont identiques.

1.3 $E_F = 0$ (voir solution V.1 en faisant $\alpha = 0$)

1.4 $\Delta E_c = 2 \times 2\int_0^{\pi/2a} E \cdot \frac{dk}{2\pi/Na} = -N\frac{4\gamma}{\pi}$, soit $\Delta E_c = -4\gamma/\pi$ par at.

2°)

2.1 a) $| k > = \sum_{\ell'} e^{ik\ell'a'} (A | \phi_{\ell'} > + B | \psi_{\ell'} >)$

$< \phi_0 |$ et $< \psi_0 |$ conduisent à :

$$-\xi_k A + B [(-\gamma + \alpha u) - (\gamma + \alpha u) e^{-ika'}] = 0$$

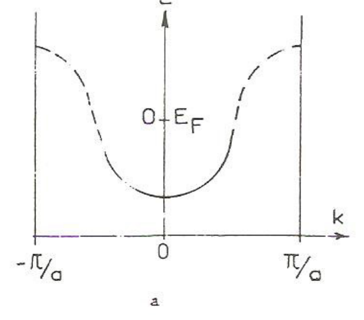
$$A [(-\gamma + \alpha u) - (\gamma + \alpha u) e^{ika'}] - \xi_k B = 0$$

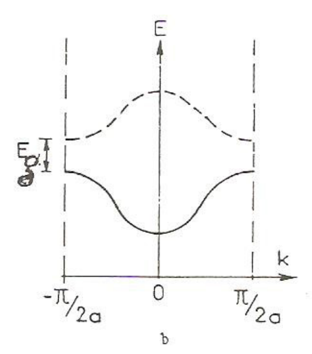
d'où $\xi_k^2 = E^2 + \Delta_k^2$ avec $\Delta_k = 2\alpha u \sin(ka'/2)$.

La courbe de dispersion, représentée sur la figure 13b) est désormais limitée à l'intervalle $-\pi/2a$, $+\pi/2a$. Par rapport à la courbe établie en 1° (fig. 13a) on notera l'ouverture d'une bande interdite d'amplitude $4\alpha|u|$ en $k = \pi/2a$.

b) $E_g = 4\alpha|u|$. La bande inférieure, qui correspond à $\xi_k = -(E^2 + \Delta^2)^{1/2}$, va être complètement remplie. La bande supérieure $(\xi_k = (E^2 + \Delta^2)^{1/2})$ va être complètement vide (à 0 °K).

Fig. 13





c) Par rapport à la situation 1, l'apparition de la bande interdite va accroître l'énergie de cohésion puisque l'énergie des électrons (notamment au voisinage de $k = \pi/2a$ va diminuer.

$$\Delta E_c = 2x2 \int_0^{\pi/2a} \xi(k) \cdot \frac{dk}{2\pi/Na} \text{ avec}$$

$$\xi(k) = -(4\gamma^2 \cos^2 ka + 4\alpha^2 u^2 \sin^2 ka)^{1/2}$$

$$= -2\gamma \left[1 - \left(1 - \frac{\alpha^2 u^2}{\gamma^2} \right) \sin^2 ka \right]^{1/2}$$

En utilisant la relation proposée quand $z = \dfrac{\alpha u}{\gamma}$ est petit, on obtient :

$$\Delta E_C = -\frac{4\gamma}{\pi}\left\{1 + \frac{1}{2}\left(\frac{\alpha u}{\gamma}\right)^2\left[\mathrm{Log}\frac{4}{\alpha u/\gamma} - \frac{1}{2}\right]\right\}$$

Dans cette expression, le terme (1/2) $(\alpha u/\gamma)^2$ [...] représente l'accroissement de l'énergie de cohésion provoqué par la dimérisation.

2.2 a) $E(\text{élast}) = N\left(\frac{1}{2}\beta u^2\right)$

b) $\Delta E \ (\text{distorsion}) = \frac{1}{2}\beta u^2 - \frac{2\alpha^2 u^2}{\pi\gamma}\left[\mathrm{Log}\frac{4}{|\alpha u/\gamma|} - \frac{1}{2}\right]$

c) Dans [...], on peut négliger 1/2 car $\alpha u/\gamma$ est petit.

ΔE prend la forme : $\Delta E \ (\text{dist.}) = Au^2 + Bu^2 \mathrm{Log} Cu$.

A l'équilibre $\dfrac{\partial \Delta E\,(\text{dist.})}{\partial u} = 0$ soit $u = \dfrac{4\gamma}{a\sqrt{e}} e^{-\beta\pi\gamma/4\alpha^2}$

Quand α tend vers zéro, u tend vers zéro et la dimérisation disparaît.

Cet exercice (aimablement proposé par M. Gerl-Nancy) illustre bien comment les électrons peuvent stabiliser la dimérisation entraînant l'apparition d'une bande interdite. Sur la dimérisation voir aussi Ex. III. 3 et 5; sur les instabilités de Peierls dans les conducteurs unidimensionnels (Ex. IV 13 leur corrélation avec l'anomalie de Kohn (Ex. III. 6) et les ondes de densité de charge (Pb I. 8) voir par exemple C. Noguera J. Phys. C 19-1986-2161.

• Exercice 5 : Conducteurs et isolants

a) Montrer que, dans une chaîne linéaire d'atomes identiques équidistants de « a », le corps considéré est électriquement isolant à 0 °K, s'il comporte un nombre pair d'électrons de valence par atome et si l'on prend en compte l'énergie potentielle créée par les ions du réseau.

b) Dans un réseau carré plan (de maille « a ») formé d'atomes identiques divalents, étudier, dans le cadre de la théorie des électrons presque libres par exemple, la possibilité d'avoir affaire, à 0 °K, soit à un isolant soit à un conducteur, après avoir représenté l'allure de la courbe de dispersion des électrons dans les directions $\overrightarrow{\Gamma X}$ et $\overrightarrow{\Gamma M}$ ([10] et [11] respect.).

Dans cette dernière hypothèse représenter l'allure de la surface de Fermi par rapport à la première zone de Brillouin.

c) Application numérique. Dans le réseau carré ci-dessus, la largeur de l'intervalle BV-BC vaut 4 eV en X dans la direction [10] et 2 eV en M dans la direction [11] ; en outre $\dfrac{\hbar^2}{2m}\cdot\dfrac{\pi^2}{a^2} = 5\,\mathrm{eV}$: est-il conducteur ?

Solution :

a) Les courbes de dispersion E = f(k) présentent des discontinuités (bandes interdites) pour $k = n(\pi/a)$. Chaque bande d'énergie autorisée s'étend sur $2\pi/a$ et contient 2N électrons (N étant le nombre d'atomes de la rangée) car les cellules élémentaires ont une longueur de $2\pi/L = 2\pi/Na$ et peuvent recevoir chacune 2 électrons (↑↓).

A une dimension si on a à classer un nombre pair (2, 4, 6) d'électrons de valence par atome, on remplira donc complètement 1, 2, 3 bandes, et comme les électrons occupant les bandes pleines ne peuvent assurer le transport du courant électrique, le corps sera électriquement isolant (voir résumé de cours V). Cette règle admet des exceptions : oxydes de métaux de transition par exemple.

b) La première zone de Brillouin contient N cellules $\left[\dfrac{(2\pi/a)^2}{(2\pi/Na)^2} = L^2/a^2 = N\right.$ = nombre d'atomes du réseau] et peut recevoir 2N électrons. Il faut toutefois effectuer le remplissage à partir des niveaux d'énergie les plus bas en tenant compte de la relation de dispersion des électrons qui présente des discontinuités d'énergie quand l'extrémité du vecteur d'onde s'appuie sur la première zone de Brillouin. La figure 14 a) représente l'allure des courbes de dispersion d'électrons presque libres suivant les deux directions principales [10] et [11]. Les bandes d'énergie interdites au point X (soit $X_V X_C$) et au point M ($M_V M_C$) ont pour largeur respective $2\,V_{10}$ et $2V_{11}$ dans la théorie des électrons presque libres.

Deux cas de figures peuvent se présenter :

1°) Le haut de la première bande autorisée au point M (soit M_V) a une énergie inférieure à l'énergie du bas de la deuxième bande au point X (soit X_C) : la première zone de Brillouin reçoit les 2N électrons de valence et elle est complètement pleine ; le corps considéré sera isolant.

2°) L'énergie $E(M_V)$ est supérieure à l'énergie $E(X_C)$ (*cf.* figure) : les électrons occuperont les niveaux d'énergie les plus bas dans la deuxième bande le long de la direction [10] avant d'atteindre le sommet de la première bande dans la direction [11] et le nombre d'électrons contenus dans cette deuxième bande sera égal au nombre de places laissées vacantes dans la première bande : les deux bandes se chevauchant sont incomplètement remplies et le corps est conducteur ; la surface de Fermi est schématisée sur la figure 14b.

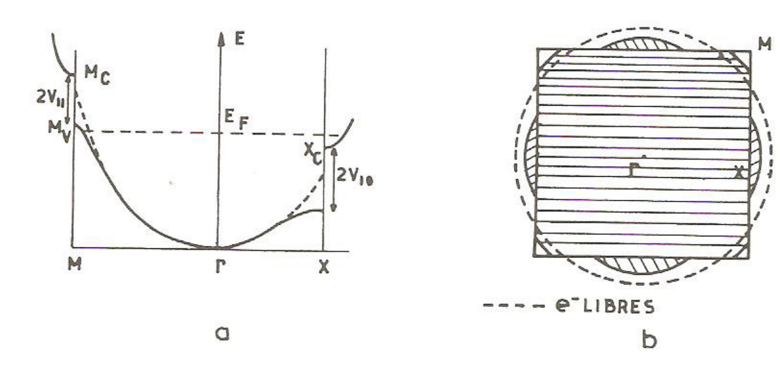


Fig. 14

On observera que dans la théorie des électrons presque libres l'inégalité 2) s'écrit :
$\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{2\pi^2}{a^2} - V_{11} > \frac{h^2}{2m} \frac{\pi^2}{a^2} + V_{10}$ soit $\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\pi^2}{a^2} > V_{10} + V_{11}$.

Ces résultats peuvent se généraliser pour les corps tridimensionnels et expliquent le fait que le magnésium, le béryllium, le plomb ont un caractère métallique alors que Si, Ge, Se, Te sont des semiconducteurs ; dans ces derniers cas, les fortes attractions des électrons par le réseau (liaisons covalentes) comme dans le cas des halogénures alcalins font que les bandes interdites sont larges ou très larges et le recouvrement énergétique des bandes telles que les bandes V et C (dans notre problème) ne se produit pas.

c) $E(M_v) = 9$ eV, $E(X_c) = 7$ eV : on a donc affaire à un conducteur.

• Exercice 5 bis : Electrons presque libres dans un réseau rectangulaire

On considère un réseau rectangle de maille « a » = 3Å et b = 4Å ayant un atome de l'espèce A en 0, 0 et un atome de l'espèce B en 1/2, 1/2 (*cf.* Ex. I n°3 Q 2 et III n°14).

La relation de dispersion des électrons de valence obéit à la théorie des électrons presque libres à savoir que dans une direction [m, n] donnée, elle suit la théorie des électrons libres sauf quand l'extrémité du vecteur d'onde k s'approche puis s'appuie sur une zone de Brillouin (ici la 1ère). Dans cette dernière situation la courbe de dispersion s'écarte de façon symétrique de la valeur E^0 (m, n) donnée par la théorie des électrons libres et l'amplitude totale de cet écart est U(m,n) (distance séparant E_1(m,n) de E_2 (m, n).

1°) Représenter l'allure des courbes de dispersion dans les directions $[00] \rightarrow [10]$; $[00] \rightarrow [01]$ et $[00] \rightarrow [11]$.

2°) On dispose de 2 électrons presque libres par « molécule » AB. Quelle relation (inégalité) doit exister entre les U(m,n), a et b pour que le matériau soit isolant.

Dans l'hypothèse inverse (le matériau est conducteur) donner l'allure de la surface de Fermi par rapport à la première zone de Brillouin et préciser la localisation des électrons et des trous.

3°) U(1, 0) = 2 eV ; U(0, 1) = 1 eV ; U(11) = 1,5 eV.
Le matériau est-il conducteur ou isolant ?

4°) Les atomes A et B sont chimiquement identiques. Quelle est la forme de la nouvelle zone de Brillouin (représentation) et le module de k (m, n) pour lequel les discontinuités se produisent. Reconsidérer le caractère conducteur ou isolant du matériau en fonction de l'amplitude des discontinuités sur la zone de Brillouin. On considèrera successivement le cas où chaque atome A donne 1 puis 2 électrons presque libres.

$$(\hbar^2/2m \approx 3{,}8 \text{ eVÅ}^2)$$

Solution :

1°) Le réseau réciproque est rectangle simple de maille $A = 2\pi/a$; $B = 2\pi/b$ (voir exercie I.19, fig. 18 pour sa construction).

Dans la direction [10], la limite de la zone de Brillouin est en $k = \pi/a$; $E^0(10) = (\hbar^2/2m)\,(\pi/a)^2$.

Dans la direction [01] : $k = \pi/b$; $E^0(01) = (\hbar^2/2m)\ (\pi/b)^2$.

Dans la direction [11] : $k = \pi\,(1/a^2 + 1/b^2)^{1/2}$ et $E^0(11) = (\hbar^2/2m)\ \ \pi^2\,(1/a^2 + 1/b^2)$.

D'où l'allure des courbes représentées sur la figure 15 (avec en tirets la relation de dispersion des e^- libres : $E = \hbar^2 k^2/2m$)

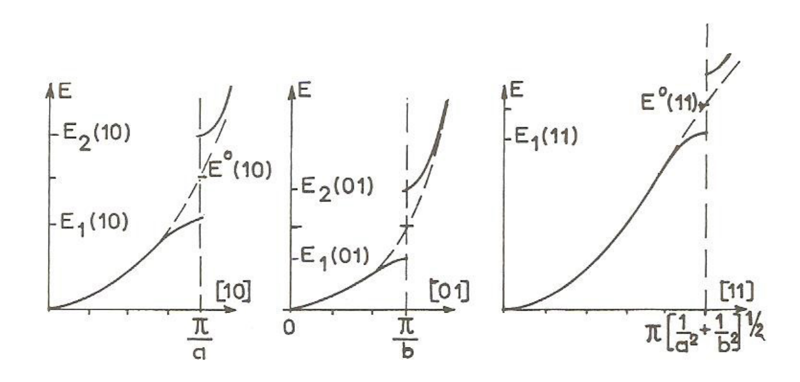


Fig. 15

2°) La première zone de Brillouin est susceptible de recevoir 2 électrons par molécule. Le matériau sera isolant quand cette zone sera complète (une bande pleine ne participe pas au transport du courant).

Pour qu'il en soit ainsi, il faut que les bandes ne se chevauchent pas soit, ici, $E_1\,(11) < E_2\,(01)$, c'est-à-dire

$$E^0\,(11) - \frac{U_{11}}{2} < E^0\,(01) + \frac{U_{01}}{2} \quad \text{soit } U_{01} + U_{11} > \frac{\hbar^2}{m}\frac{\pi^2}{a^2}$$

Dans l'hypothèse inverse (cas représenté fig.15), le niveau de Fermi interceptera la 2ème bande dans la direction [01], $E_F > E_2$ (01), et la lère bande dans la direction [11], $E_F < E_1$ (11). L'allure de la surface de Fermi est représentée Fig. 16 (noter que l'aire couverte par les électrons presque libres est identique à celle couverte par les e^- libres $\pi k_F^{0\,2} = 4\pi^2/ab$) .

3°) $U_{01} + U_{11} = 2,5\text{eV} < \hbar^2\pi^2/ma^2 = 8,3\text{eV}$. Le matériau est conducteur, il aura probablement un caractère semimétallique comme Sb ou Bi compte tenu de la forme de sa surface de Fermi.

4°) Le réseau réciproque d'un réseau rectangle centré est lui-même rectangle centré (sur la fig. 16 supprimer les nœuds h + k impairs tels que (0, 1), (10) : voir aussi Fig. 19, Ex. I. 19).

La lère zone de Brillouin en forme de losange tronqué correspond aux 2 premières zones de Brillouin des questions précédentes (construites à partir des noeuds $(1, 1)$ $(\bar{1}, 1)$ $(1, \bar{1})$ et $(\bar{1}\,\bar{1})$. Si A est monovalent, la sphère de Fermi correspond sensiblement à celle représentée sur la Fig. 16

pour les électrons libres (rayon k_F) car on a le même nombre d'électrons que ci-dessus et le corps est conducteur.

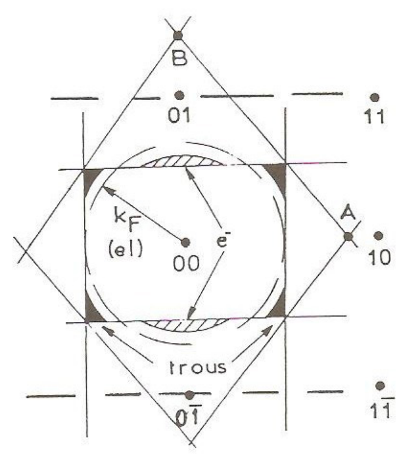


Fig. 16

Par contre si on dispose de 2 électrons par atome A (soit 4 par aire $a \times b$) son rayon sera $\sqrt{2}$ fois plus grand et elle empiètera sur la 2ème zone de Brillouin dans la direction [11] — voir fig. 12 b de l'Ex. III. 14 avec $k_D = k_F$ —.

Si l'allure de la courbe de dispersion est inchangée (voir fig. 15) pour la direction [11], les discontinuités dans les directions [10] et [01] sont reportées respectivement au point A (fig. 16) et au point [01] ($2\pi/b$) et non en π/a et π/b. En suivant le raisonnement développé plus haut, c'est l'amplitude de ces discontinuités (E_2 (A) , E_2 [01] < ou > à E_1 relatif au point situé à mi distance entre 00 et 11.) qui décidera du caractère conducteur ou isolant du matériau.

• Exercice 6 : Changements de phase dans les alliages de substitution. Application au CuZn

Le cuivre cristallise dans le réseau cubique à faces centrées d'arête « a ». La substitution progressive d'atomes de cuivre (un électron libre par atome) par des atomes de zinc (2 électrons libres par atome) provoque un accroissement du rayon de la sphère de Fermi sans modifier la structure cristallographique (phase α) de l'alliage jusqu'à ce que la sphère de Fermi entre en contact avec la 1ère zone de Brillouin ce qui provoque l'apparition de la phase β (cubique centrée). On se propose dans ce problème de déterminer la concentration relative ρ_{Zn} des atomes de zinc ($\rho_{Zn} = \dfrac{N_{Zn}}{N_{CU} + N_{Zn}}$) qui correspond à ce changement de phase ($\alpha \to \beta$) ainsi qu'au changement de phase $\beta \to \gamma$.

a) Donner l'expression générale du vecteur d'onde de Fermi k_F en fonction de la concentration électronique n ($n = N/V$), pour des électrons libres.

b) Préciser la valeur numérique de k_F pour le cuivre pur avec « a » = 3,6 Å

c) Quelle est, dans l'édifice cfc, la distance k_M qui, dans l'espace réciproque, sépare le centre de la zone de Brillouin de sa face la plus proche.

d) En déduire l'expression de ρ, soit ρ_0, pour laquelle $k_F = k_M$ — transition de phase entre α et β —. On aura exprimé au préalable k_F (évalué en a) en fonction de ρ et a.

e) Quand ρ atteint ρ_0, le réseau devient cubique centré (phase β) de maille a_1. Quelle est la nouvelle expression de k_F, soit k'_F (en fonction de ρ et a_1). Quelle est la nouvelle distance minimale k'_M séparant l'origine de la nouvelle première zone de Brillouin. Comparer k'_M à k'_F quand $\rho = \rho_0$ et déduire, voir démarche précédente, l'expression de ρ, soit ρ'_0, pour laquelle $k'_F = k'_M$ (transition de phase $\beta \to \gamma$).

f) On suppose que les atomes de cuivre et de zinc se comportent comme des sphères dures ayant sensiblement le même rayon. Cela implique que dans une phase donnée, la substitution du cuivre par le zinc ne change pas le paramètre cristallin. Pouvez-vous en déduire la relation entre a et a_1 dans le changement de phase $\alpha \to \beta$.

Evaluer l'énergie du gaz d'électrons libres (à 0 °K) relatif à N atomes dans la phase α puis dans la phase β soit U(e).

Courbe représentative — Remarque.

Expliquer qualitativement les causes du changement de phase.

Solution :

a) $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ avec $n = \frac{N}{V} = \frac{4}{a^3}$ (pour les éléments monovalents cfc)

b) $k_F = (12\pi^2)^{1/3} \cdot (1/a) = 1{,}36$ Å^{-1}

c) Le réseau réciproque d'un réseau cubique à faces centrées est cubique centré et la distance qui sépare le centre de la première zone de Brillouin de sa face la plus proche est égale à la moitié de la distance qui sépare l'origine du noeud (111) soit :

$$k_M = \frac{1}{2}\,\frac{2\pi}{a}(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} = \frac{\pi}{a}\sqrt{3}$$

On peut aussi obtenir ce résultat en considérant que la première réflexion autorisée par le réseau cubique à faces centrées est la réflexion (111) et la distance qui sépare 2 plans réflecteurs successifs est $d_{111} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + \ell^2)^{1/2}} = \frac{a}{\sqrt{3}}$; à incidence normale la loi de Bragg nous donne $2d_{111} = \lambda_m$ soit $\lambda_m = \frac{2a}{\sqrt{3}}$ et $k_M = \frac{2\pi}{\lambda_m} = \frac{\pi\sqrt{3}}{a}$.

d) $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ avec $n = 4(1+\rho)/a^3$.

$k_F = k_M \to 1 + \rho = \frac{\pi\sqrt{3}}{4} = 1{,}36$ soit $\alpha \to \beta$ pour $Zn_{0,36}Cu_{0,64}$.

e) Il n'y a plus que 2 atomes par maille c.c d'où $k'_F = (3\pi^2 n')^{1/3}$ avec $n' = 2(1+\rho)/a_1^3$. Les noeuds du nouveau réseau réciproque sont tels que h + k + 1 pair. Le noeud le plus proche de l'origine est le noeud (110) d'où $k'_M = \pi\sqrt{2}/a_1$ et $k'_M > k'_F(\rho_0)$.

Le changement $\beta \rightarrow \gamma$ se produira quand $\rho = \rho'_0$ avec : $1 + \rho'_0 = \frac{\pi\sqrt{2}}{3} = 1,48$

soit $Zn_{0,48}Cu_{0,52}$.

f) Le rayon des atomes est tel que $r = \frac{a\sqrt{2}}{4} = \frac{a_1\sqrt{3}}{4}$ soit $a / a_1 = \sqrt{3/2}$, en admettant que les atomes se touchent soit le long de la diagonale relative à une face (cfc) soit le long de la diagonale du cube (c.c).

$$U(e) = \frac{3}{5}NE_F$$

Phase α. $$U_e = \frac{3}{5}N\frac{\hbar^2}{2m}\frac{[12\pi^2(1+\rho)]^{2/3}}{a^2}$$

Phase β. $$U_e = \frac{3}{5}N\frac{\hbar^2}{2m}\frac{[6\pi^2(1+\rho)]^{2/3}}{a_1^2}$$

Dans les 2 cas l'énergie du gaz d'électrons croît comme $(1+\rho)^{2/3}$ mais, après simplification, le coefficient devant $1+\rho$ est soit proportionnel à $\frac{2^{2/3}}{a^2} \approx \frac{1,587}{a^2}$ (cfc) soit proportionnel à $3/2a^2 = 1,5a^{-2}$. (c.c.)

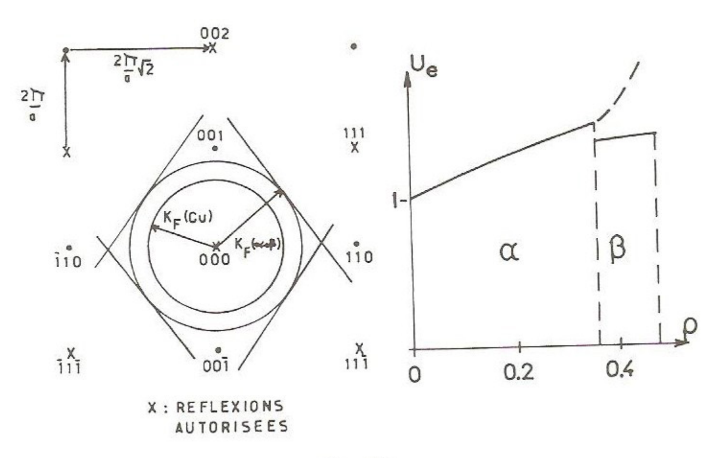


Fig. 17

A la lumière de la fig. 17, on comprend les causes du changement de phase. L'addition d'atomes de Zn provoque l'accroissement de k_F. Quand la surface de Fermi touche la lère zone de Brillouin

(fig. 17 à gauche), cette croissance ne peut plus être isotrope car les électrons supplémentaires sont obligés de se loger dans les coins ce qui entrainerait un accroissement de la pente dans l'évolution de l'énergie (fig. 17 à droite : pointillés). Le système recristallisera dans un édifice où la surface de Fermi ne sera plus en contact avec la lère Z de B et ou la pente dans l'évolution de l'énergie sera plus faible, jusqu'à ce que le mécanisme se reproduise à nouveau. Hume Rothery fut le premier à attirer l'attention sur l'influence déterminante de la concentration en électrons sur le changement de phase des alliages de substitution. Bien que la réalité soit plus complexe (courbure des bandes : *cf.* Ex. précédent, coexistence de phases $\alpha + \beta$; existence de phases β ordonnées et désordonnées — *cf.* Pb I 5) il est remarquable que le calcul simplifié ci-dessus donne un résultat presque exact ($\alpha \rightarrow \beta$: 1,38 au lieu de 1,36 ; $\beta \rightarrow \gamma$: 1,48).

• Exercice 7 : Pourquoi le nickel est ferromagnétique et le cuivre ne l'est pas

La figure 18a schématise l'allure des densités d'états électroniques (couches externes) des métaux tels que le cuivre et le nickel (au dessus du point de Curie) : la bande issue des niveaux 3 d est décomposée en 2 sous bandes relatives aux spins $\uparrow$ et $\downarrow$, et est juxtaposée à la bande des niveaux 4 s. On admettra pour simplifier que les densités d'états sont constantes dans les différentes bandes :

$g(E) = C_1$ (intervalle $0 < E < \infty$) pour la bande issue des niveaux 4 s,

$g(E) = C_2$ (intervalle $0 < E < E_d$) pour la bande issue des niveaux 3d $\uparrow$ et 3d $\downarrow$.

On rappelle en outre que 10 électrons par atome (5 $\uparrow$ et 5 $\downarrow$) peuvent normalement remplir la bande d.

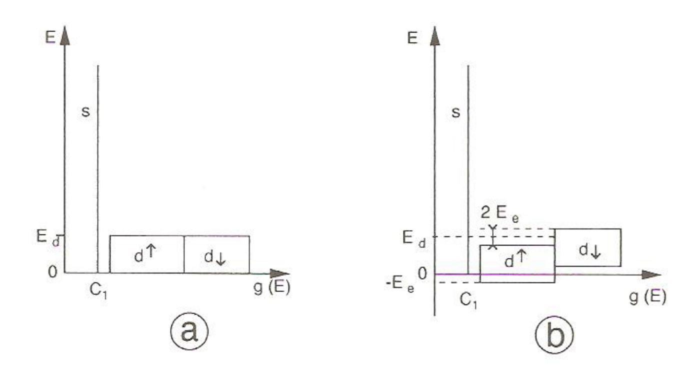


Fig. 18a et Fig. 18b

a) A l'aide des valeurs numériques suivantes : $E_d = 5$ eV, $C_1 = 0{,}14$ elec/eV et sachant que l'on doit remplir l'ensemble des bandes avec respectivement 11 et 10 électrons par atome, préciser la position du niveau de Fermi du cuivre (Z = 29 et 11 électrons 4s + 3d par atome) et celle du nickel (Z = 28 et 10 électrons 4s + 3d par atome).

b) Combien reste-t-il de places disponibles dans les bandes « d » du nickel, du cuivre ?

c) Au-dessous du point de Curie, l'interaction d'échange entre les spins a pour effet de décaler les sous bandes « d » de $\pm E_e$ par rapport à leur position initiale (voir figure 18b).

Evaluer dans le cas du nickel la surpopulation des états ↑ sur les états ↓ et en déduire le nombre de magnétons de Bohr affecté à chaque atome quand $E_e = 0{,}27$ eV.

On simplifiera les calculs en considérant que $f(E) \approx 1$ quand $E < E_F$ et $f(E) \approx 0$ quand $E > E_F$.

Solution :

a) Pour les N atomes ayant z électrons de valence, nous avons :

$$\int_0^{\infty} f(E)\, g(E)\, dE = Nz.$$

Avec les notations et simplifications de l'énoncé, ramenée à un atome cette relation devient :

$$\int_0^{E_F} C_1 dE + \int_0^{E_F,\, E_d} C_2 dE + \int_0^{E_F,\, E_d} C_2 dE = z\,.$$

Le remplissage des sous bandes « d » ne saurait excéder 5 électrons par atome aussi si :

α) $E_F < E_d$ — la borne supérieure des 2ème et 3ème intégrales sera E_F (cas de Ni).

β) $E_F > E_d$ — la borne supérieure des 2ème et 3ème intégrales sera E_d (cas du Cu) et chaque intégrale donnera 5 électrons par atome soit $C_2 = 5/E_d$.

L'énergie de Fermi du cuivre se déduit de $C_1 E_F = 1$ soit $E_F = 7{,}17$ eV.

L'énergie de Fermi du nickel se déduit de $(C_1 + 2C_2)\, E_F = 10$ soit $E_F = 4{,}67$ eV.

b) Le nombre de places non occupées dans chaque sous bande « d » obéit à $p = \int_{E_F}^{E_d} C_2(E)\, dE$ $= 0{,}33$ élect/atome pour Ni alors que dans le cuivre $p = 0$ car les sous bandes « d » sont pleines.

c) En tenant compte de l'énergie d'échange la relation établie en a) devient :

$$\int_0^{E_F} C_1 dE + \int_{-E_e}^{E_F,\, E_d - E_e} C_2 dE + \int_{E_e}^{E_F,\, E_d + E_e} C_2 dE = z$$

L'énergie de Fermi du cuivre reste inchangée et le moment magnétique résultant est nul. L'énergie de Fermi du nickel est aussi inchangée mais la différence de population des spins est :

$$n_B = \int_{-E_e}^{E_F,\, E_d - E_e} C_2 dE - \int_{E_e}^{E_F,\, E_d + E_e} C_2 dE\,.$$

Pour le nickel $n_B = 2E_d E_e/5 = 0{,}54$. Les figures 18c et 18d représentent les diagrammes énergétiques correspondant au nickel au-dessus et au-dessous du point de Curie avec, à titre de comparaison, la position du niveau de Fermi du cuivre, E_F(Cu).

• L'explication qui vient d'être fournie sur le ferromagnétisme du nickel et le non-ferromagnétisme du cuivre est qualitativement correcte mais pour les valeurs numériques exactes et pour plus de détails voir le chapitre correspondant dans [15] a, b ou c.

Cette explication est néanmoins incomplète car elle ne fait qu'effleurer la raison pour laquelle les deux bandes des électrons « d » sont énergétiquement décalées. Ce décalage dû à l'énergie de couplage entre les spins des atomes voisins (énergie d'échange) est très sensible aux distances interato-

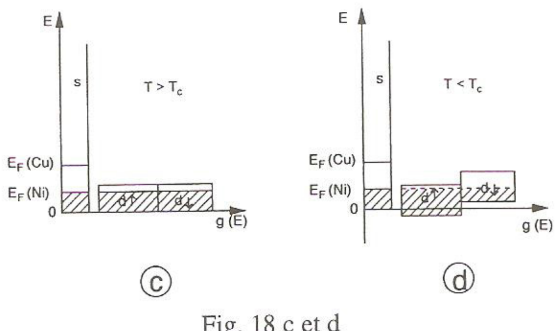


Fig. 18 c et d

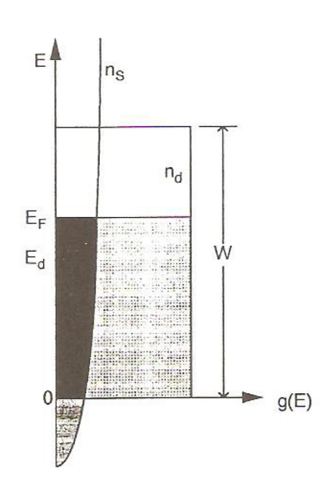
miques r_0 et l'énergie d'échange est positive pour Fe, Co, Ni (ainsi que Cu) alors qu'elle est négative pour Cr et Mn (qui sont antiferromagnétiques).

• Sous l'action d'une induction extérieure, la bande « s » sera responsable du paramagnétisme des électrons libres (voir IV. 22).

• Exercice 8 : Energie de cohésion des métaux de transition

Les atomes des éléments de transition se caractérisent par une dernière sous couche des électrons « d » incomplète ayant une énergie E_d très voisine de l'énergie des électrons s de la couche suivante. A l'état solide, les niveaux « d » s'élargissent pour former une bande de largeur W, qui est sensiblement centrée sur E_d, dont la densité d'états est (supposée) constante g(E) = C, et qui peut accueillir dix électrons par atome — Voir Fig. 19 a —.

a) On considère un élément de transition doté de n_d électrons d par atome. Etablir l'expression donnant l'énergie totale de n_d électrons (soit E_M) et comparez-la à leur énergie initiale à l'état atomique (soit E_A) pour en déduire l'expression de l'énergie de cohésion, $E_C = E_A - E_M$, de l'élément considéré à 0°K (pour simplifier). Quelle est la loi de variation de E_C en fonction de n_d ?



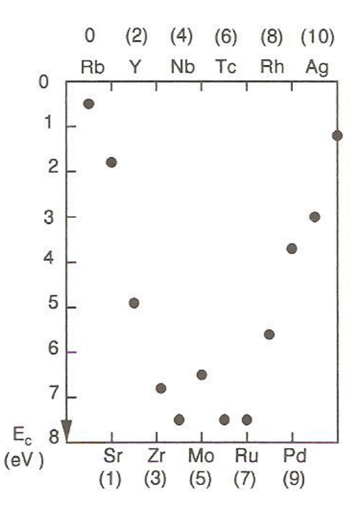


Fig. 19

b) L'énergie de cohésion des éléments allant de Z = 37 (Rb) à Z = 47 (Ag) est représentée sur la Fig. 19b.

Comparer ces résultats expérimentaux à ceux déduits du modèle ci-dessus en considérant toujours à 0°K qu'à partir de Rb ($n_d = 0$), les électrons supplémentaires peuplent exclusivement la bande 4d. (voir aussi les valeurs de n_d indiquées entre ( ) sur la Fig. 19b). Prendre W = 6eV et $E_D = \frac{W}{2}$. Faire une analyse critique des résultats.

Solution :

a) En prenant l'origine au bas de la bande d, on obtient

$$E_A = n_d E_D \; ; \; E_M = \int_0^{E_F} E g(E) \cdot dE = C\frac{E_F^2}{2}.$$

Or, d'une part $n_d = \int_0^{E_F} g(E)\, dE = C \cdot E_F$ et d'autre part $10 = \int_0^{W} g(E)\, dE = CW$.

Des manipulations élémentaires conduisent à :

$$E_C = n_d E_D - \frac{W}{20} n_d^2$$

ou bien, quand $E_D = \frac{W}{2}$, à $E_C = \frac{W}{2}\left(n_d - \frac{n_d^2}{10}\right)$.

L'énergie de cohésion suit une loi parabolique en fonction du nombre n_d d'électrons (par atome) peuplant la bande d.

Cette énergie de cohésion sera maximale pour $n_d \approx 5$.

b) Voir Fig. 19c.

Analyse critique et commentaires :
Le modèle de densité d'états constante pour les bandes « d » des métaux de transition est celui proposé initialement par J. Friedel (Physics of Metals, Cambridge U, 1969). Ce modèle rend bien compte du fait que l'énergie de cohésion de ces métaux est élevée (induisant aussi un fort module de compréhension et une température de fusion élevée) surtout pour ceux qui, comme le tungstène ou le molybdène ont une bande « d » à moitié pleine.

L'accord excellent est dû au choix adéquat de W; en réalité, le modèle pourrait être amélioré par la prise en compte :

i) du décalage, α, entre les niveaux d atomiques et le centre de la bande d.

ii) du fait que les niveaux s sont aussi partiellement peuplés — de 0.5 à 1 électron par atome compte tenu de l'évolution, en $\sqrt{E}$ de la densité d'état correspondante, comme l'indique la Fig. 19a relative à l'osmium.

iii) de la largeur de bande d, W, qui varie d'un élément à l'autre en fonction de la distance r_0 qui sépare les premiers voisins ($W \propto r_0^{-5}$ voir W.A. Harrison [12] page 487).

De tels raffinements permettent de mieux rendre compte des résultats expérimentaux sans remettre en cause l'explication du phénomène physique essentiel, la cohésion élevée et son évolution.

En complément on notera que les métaux de transition se caractérisent aussi par une chaleur spécifique électronique C_e, qui peut être aussi dix fois supérieure à celle des métaux normaux ainsi que par une masse effective des électrons « d » très élevée : $\frac{m_e^X}{m_0} \approx 30$.

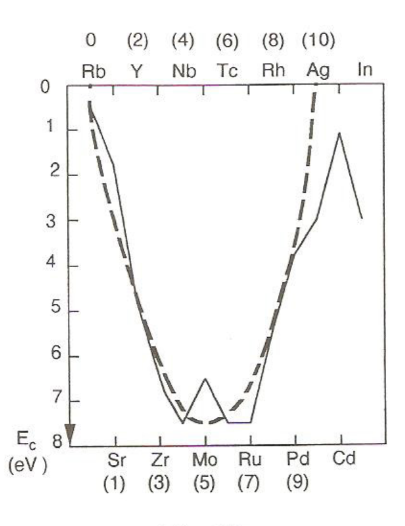


Fig. 19c

Ces deux phénomènes s'expliquent par l'étroitesse de la bande d qui conduit à une densité d'états élevée car, comme il a été mentionné dans l'Ex. IV.19, C_e peut s'exprimer en fonction de la densité d'états au niveau de Fermi, $g(E_F)$:

$$C_e \approx \left(\frac{\pi^2 k_B{}^2 T}{3}\right) \frac{g(E_F)}{N}.$$

On retrouve la même tendance pour m^x en considérant que $g(E) \propto m^{x\frac{3}{2}} \sqrt{E}$ et que plus une bande est plate et plus m^x est élevée : $m^x \propto 1/W$ (Ex. 1 sur les liaisons fortes).

• Exercice 9 : Semi-métaux

La structure de bande des semi-métaux (As, Sb, Bi) se caractérise par le fait que la dernière bande de valence et la bande de conduction se chevauchent partiellement de telle manière que les relations de dispersion correspondantes sont correctement décrites par :

$E(V) = -(\hbar^2/2m_t^x)k^2 + E_0$ et $E(C) = (\hbar^2/2m_e^x)k^2$ avec $E_0 > 0$, m_e^x et m_t^x étant les masses effectives des électrons et des trous telles que $m_e^x < m_t^x$.

a) Représenter le schéma de bande d'un semi-métal et le comparer à ceux d'un alcalin d'une part et d'un semiconducteur d'autre part.

b) Partant de la densité d'états d'un gaz d'électrons libres et en incluant les corrections induites par les masses effectives m_e^x et m_t^x, établir l'expression donnant, à 0.K., la densité des électrons de conduction n_e ainsi que celle des trous, n_t.

Sachant que dans les semi-métaux $n_e = n_t$, donner l'expression de l'énergie de Fermi E_F en fonction de E_0, m_t^x, m_e^x. Ne pouvait-on parvenir à ce résultat plus rapidement ?

En fonction des données, expliciter l'expression de la densité commune $n_0 = n_e = n_t$.

c) Application numérique : $E_0 = 0,4\,\text{eV}$; $m_e^x/m_0 = 0,05$; $m_t^x/m_0 = 0,1$.

Evaluer E_F et n_0 à l'aide de $\hbar^2/2m_0 \approx 3{,}8\ \text{eVÅ}^2$

Evaluer la conductivité électrique, σ, de ce type de matériau en prenant comme valeur commune pour le temps de vol des électrons et des trous $\tau = 2 \cdot 10^{-14}\,\text{s}$.

Comparer les valeurs de n_0 et σ obtenues aux valeurs typiques correspondantes des bons métaux.

d) Quelles sont les propriétés électroniques prévisibles des semi- métaux : signe de l'effet Hall, influence de la température sur σ, chaleur spécifique électronique, etc.

Les comparer aux évolutions correspondantes dans les métaux d'une part et dans les semiconducteurs d'autre part.

$(\hbar, m_0, e)$.

Solution :

a) Voir figure 20. On observera que la courbure de la B.C. est plus marquée que celle de la B.V. car $m_e^x < m_t^x$.

b) On utilise l'expression de la densité d'états des électrons libres à 3d soit : $g(E) = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m_0}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{E}$, en substituant m_e^x (puis m_t^x) à m_0 pour tenir compte des courbures de bande différentes et en prenant en compte le choix de l'origine des énergies au bas de la B.C. En considérant un volume unitaire pour l'évaluation de n_e et n_t on obtient :

$$n_e = \int_0^{E_F} g_e(E)\,dE \quad \text{avec} \quad g_e(E) = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e^x}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{E}$$

Fig. 20

et $n_t = \int_{E_0}^{E_F} g_t(E)\,dE$ avec $g_t(E) = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_t^x}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{E_0 - E}$ soit après intégration :

$$n_e = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m_e^x}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_F^{3/2} \text{ et } n_t = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m_t^x}{\hbar^2}\right)^{3/2}(E_0 - E_F)^{3/2}$$

L'égalité $n_e = n_t$ conduit à $E_F = E_0\frac{m_t^x}{m_e^x + m_t^x}$.

On pouvait prévoir ce résultat en observant que le caractère intrinsèque de ce type de matériau induit que le volume occupé par les électrons dans l'espace des k est égal à celui occupé par les trous, ce qui conduit à un niveau de Fermi situé à l'intersection des deux paraboles comme le montre naïvement la figure 20b (même si les trous et les électrons ne sont pas localisés au même endroit dans cet espace).

$$E_F = \left(\frac{\hbar^2}{2m_e^x}\right)k_F^2 \text{ ; } E_F = -\left(\frac{\hbar^2}{2m_t^x}\right)k_F^2 + E_0 \text{ soit, effectivement,}$$

$$E_F = \frac{E_0 m_t^x}{(m_e^x + m_t^x)}$$

$$n_0 = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2}{\hbar^2}\,\frac{m_e^x \cdot m_t^x}{m_e^x + m_t^x}\right)^{3/2} E_0^{3/2}.$$

Cette dernière expression est bien homogène à une densité de particules par Å^3 si on prend $\hbar^2/2m_0 = 3{,}8$ eVÅ^2

c) $n_0 = 7 \cdot 10^{-6}$ part. Å^{-3} $= 7 \cdot 10^{24}$ part.m^{-3}

$E_F = 0{,}266$eV

$\sigma = n_e e|\mu_e| + n_t e\mu_t$ avec $\mu_e = e\tau/m_e^x$

$$\sigma = n_0 e^2\tau\left(\frac{1}{m_e^x} + \frac{1}{m_t^x}\right) = 0{,}12 \cdot 10^6\Omega^{-1}m^{-1}.$$

La densité électronique est ici de quatre ordres de grandeur inférieure à celle des métaux alcalins ($n_0 = 5 \cdot 10^{28} e \cdot m^{-3}$) alors que la conductivité ne l'est que de deux ordres de grandeur à cause de la masse effective plus faible et donc la mobilité plus grande des porteurs : $\rho(Na) = 5 \cdot 10^{-6}\Omega$cm soit $\sigma(Na) = 2 \cdot 10^7\Omega^{-1}m^{-1}$.

d) *Commentaires* :

L'arsenic, le bismuth et l'antimoine sont des éléments pentavalents qui cristallisent avec deux atomes en position non équivalente par maille élémentaire. Sur les dix électrons par maille élémentaire, huit d'entre eux remplissent complètement quatre bandes de valence, les deux derniers contribuent à peupler presque complètement la cinquième B.V. et très partiellement le bas de la bande de

conduction. Ceci explique que comme pour les semiconducteurs intrinsèques on obtient l'égalité entre la densité des électrons et des trous alors que dans les métaux normaux, seule intervient la densité des électrons de conduction. Mais cette égalité de densité subsiste à 0 °K. et la valeur de n_0 n'est pas significativement affectée par un accroissement de température à l'inverse des semiconducteurs qui intrinsèques sont théoriquement isolants à 0 °K. Malgré l'égalité de la densité des porteurs, le signe de la tension de Hall est celui donné par les électrons à cause de leur plus grande mobilité ; le module de la constante de Hall du Bismuth est la plus élevée de tous les métaux à cause de la faiblesse de n. De même la chaleur spécifique électronique de ces matériaux obéit à une loi en γT comme pour les métaux normaux (et à l'inverse des S.C.) mais le coefficient γ à une valeur comprise entre 5% (Bi) et 30% (Sb) de celle que l'on pourrait déduire de la théorie des électrons libres.

A l'exclusion du choix arbitraire des masses effectives, les données numériques obtenues, ici, sont en accord avec la réalité : $n_0(\mathrm{Bi}) = 3 \cdot 10^{17}\mathrm{cm}^{-3}$; $n_0(\mathrm{As}) = 5 \cdot 10^{19}\mathrm{cm}^{-3}$; $n_0(\mathrm{Sb}) = 2 \cdot 10^{20}\mathrm{cm}^{-3}$. Le fait que la plus grande mobilité des porteurs dans ces matériaux compense partiellement leur bien plus faible densité (par rapport aux métaux normaux) explique de même pourquoi leur résistivité n'est que de 10 à 100 fois plus faible pour l'antimoine ($\rho = 39\ \mu\Omega\mathrm{cm}$) et l'arsenic ($\rho = 33\ \mu\Omega\mathrm{cm}$). Comme pour les métaux normaux on peut s'attendre à ce que cette résistivité obéisse à la règle de Matthiessen et croisse avec la température aussi bien qu'avec la concentration des impuretés (voir Ex. IV. 16).

Outre l'existence de deux types de porteurs, l'analogie avec les semiconducteurs réside dans la démarche suivie exactement parallèle à celle conduisant à la loi d'action de masse ainsi qu'au fait que l'on passe d'une structure de bande à l'autre en faisant simplement descendre la B.V. en dessous de la B.C. soit $E_0 > 0$ pour les semi-métaux et $E_g < 0$ pour les S.C. si on choisit l'origine des énergies comme sur la figure 20.

• Exercice 10 : Etude élémentaire d'un semiconducteur intrinsèque

On considère un semiconducteur caractérisé par une densité d'états constante et égale à C aussi bien dans la bande de valence que dans la bande de conduction. Ces bandes, séparées par E_g, ont comme largeur respective E_v et E_c (voir figure 21).

a) Sachant que le niveau de Fermi E_F se trouve dans la bande interdite ($5k_BT < E_F < Eg - 5k_BT$) ce qui permet de faire la simplification habituelle pour f (E), établir l'expression littérale du nombre n d'électrons dans la bande de conduction en fonction des données et de la température absolue.

Même question pour le nombre de trous « t » dans la bande de valence.

b) En déduire l'expression de la densité volumique des porteurs intrinsèques n_i à la température ambiante ($k_BT = 25$ meV.) et celle donnant la position du niveau de Fermi $E_F(i)$.

Application numérique : $E_g = 0{,}7$ eV, $E_c = E_v = 5$ eV et $C = 2 \cdot 10^{21}$ électrons/cm³/eV.

Fig. 21

c) Quelle est, à cette même température, la conductivité électrique intrinsèque du matériau ? On prendra $\mu_t = \mu_e = 1000\ cm^2/V \cdot sec$.

d) Le matériau est dopé avec N_0 impuretés de bore toutes ionisées. Donner les expressions et les nouvelles valeurs de n(d), t(d), $\sigma(d)$ et $E_F(d)$ avec $N_0 = 10^{12} imp/cm^3$ puis $N_0 = 10^{14} imp/cm^3$.

◦ ***Solution :***

a) • $n = \int_{E_g}^{E_g+E_c} f_e(E) \cdot g(E) \cdot dE$ avec $f_e(E) = \dfrac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_BT}}+1} \approx e^{(E_F-E)/k_BT}$

d'où $n \approx \int_{E_g}^{E_g+E_c} Ce^{(E_F-E)/k_BT} \cdot dE \cong CkTe^{(E_F-E_g)/(k_BT)}[1-e^{-E_c/k_BT}]$.

• $t = \int_0^{-E_V} g(E) \cdot f_t(E)\, dE$ avec $f_t(E) = 1 - f_e(E) \approx e^{(E-E_F)/k_BT}$

$$t \approx CkTe^{-E_F/k_BT} \cdot [1-e^{-E_V/k_BT}].$$

b) $n_i^2 = (CkT)^2 e^{-E_g/k_BT}[1-e^{-E_V/k_BT}][1-e^{-E_c/k_BT}]$.

Cette expression est très semblable à la loi d'action de masse (analysée en détail dans le Pb 4 pour des S.C. à 3d) surtout si on constate que numériquement les termes faisant intervenir la largeur des bandes sont négligeables; pour $k_BT \approx 0,025 eV$; $n_i \approx 1,5 \cdot 10^{13} p/cm^3$.

• $E_F(i)$ se déduit des 2 valeurs de t (ou n) l'une générale établie en a, l'autre $t = n_i$, établie en b. Cela conduit en négligeant les termes entre [...] à $E_F(i) = E_g/2 = 0,375 eV$

c) $\sigma = n_i e(\mu_t + \mu_e) = 4,8\ 10^{-3} \Omega^{-1} cm^{-1}$

d) Le bore appartenant à la 3ème colonne de la classification périodique, le matériau sera dopé « p » si (et seulement si) N_0 (ionisés) > n_i, sinon (cas $N_0 = 10^{12} imp/cm^3$) le matériau restera quasiment intrinsèque et les résultats établis en b et c seront inchangés. Quand $N_0 = 10^{14} imp/cm^3$; $t(d) = N_0$; $n(d) = n_i^2/N_0 = 2,25\ 10^{12} e/cm^3$ (compensation).

$$\sigma(d) \approx t(d)\mu_t e = 1,6\ 10^{-2} \Omega^{-1} cm^{-1}.$$

E_F se déduit de a) : $t = C k_B T e^{-E_F/k_BT} = N_0$: (b), soit $E_F = -k_BT Log(N_0/CkT) = 0,328 eV$.

Quand on dope « p » un semiconducteur le niveau de Fermi descend. Quand on le dope « n » le niveau de Fermi monte.

• Exercice 11 : Densité des porteurs et bande interdite

La figure 22 représente l'évolution dans un semiconducteur de la concentration des porteurs majoritaires (en cm^{-3}) en fonction de la température.

Analyser cette évolution en expliquant les causes des 3 régimes représentés.

Déterminer graphiquement la largeur de la bande interdite, E_g et l'énergie d'ionisation des impuretés E_i en eV ainsi que la densité (en cm^{-3}) des impuretés N_0. En supposant qu'il s'agit d'impuretés résiduelles de type p, évaluer la conductivité électrique, σ, quand les concentrations de la Fig. 22 sont respectivement égales à 10^{16}, 10^{15} puis 10^{14} et avec $\mu_e = 1400\ cm^2/V \cdot s$; $\mu_t = 500\ cm^2/V \cdot s$

(k_B, e) .

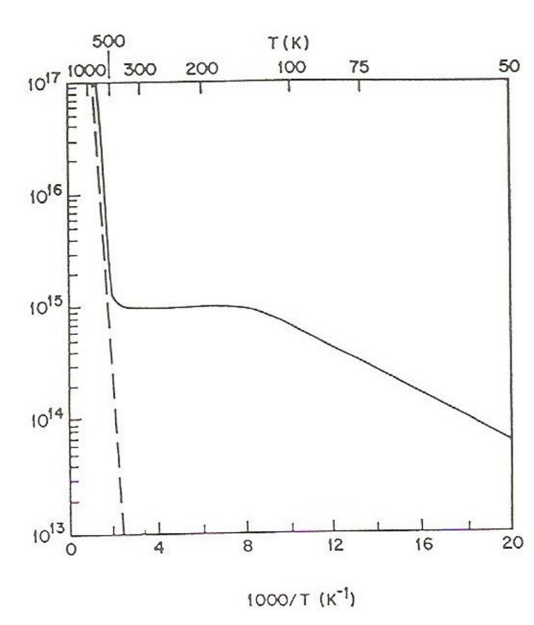


Fig. 22

Solution :

La courbe présente les trois régimes attendus (voir pb n°4 pour plus de détails).

• A haute température, il s'agit du régime intrinsèque $n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp - (E_g / 2k_B T)$.

En échelle logarithmique la pente de la droite (en pointillés sur la figure et extrapolée de 10^{17} à 10^{13}) est $-(E_g/2k_B) \times \frac{1}{T}$ soit $E_g = \frac{2k_B}{11,25 \cdot 10^{-3}} \frac{2,3\,[17-13]}{e} \approx 1,2\,eV$, avec une précision relativement mauvaise (± 10%).

• Le plateau correspond à la situation pour laquelle toutes les impuretés sont ionisées; c'est en particulier le cas à la température ambiante. Leur densité est $N_0 = 10^{15} cm^{-3}$.

• A basse température, l'activité d'une partie de ces impuretés est gelée et la densité des porteurs obéit sensiblement à

$$n = \sqrt{N_c N_0} \exp - E_i / 2k_B T .$$

• En évaluant la pente de la droite comme pour E_g, on obtient $E_i \approx 44\,\mathrm{meV}$.

Il s'agit en fait du silicium $(E_g \approx 1,1\,\mathrm{eV})$ dopé avec des impuretés qui pourraient être du phosphore si le dopage est n, ou du bore si le dopage est p ($E_i = 45\,\mathrm{meV}$ dans les deux cas).

Dans le régime intrinsèque $n_e = n_t = n_i = 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$, donc $\sigma = n_i e(\mu_t + \mu_e) = 3\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$.

On notera par contre que dans les 2 autres régimes on a $n_t \ll n_e$ d'où $\sigma = n_t e \mu_t$ soit $\sigma = 8\,10^{-2}\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$ et $8 \cdot 10^{-3}\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$ pour respect $n = 10^{15}$ et 10^{14}.

• Exercice 12 : Conductivité des S.C. à la limite de la dégénérescence

Le domaine d'application de la loi d'action de masse est limité à $5k_BT < E_F < E_g - 5k_BT$ et le semi-conducteur est alors non dégénéré. Montrer que la conductivité électrique, σ, d'un semi-conducteur dopé n à la limite de la dégénérescence, soit $E_F = E_g - 5k_BT$, est pratiquement indépendante de la nature de ce semi-conducteur. On admettra que les mobilités varient dans le rapport inverse des masses effectives et sont inversement proportionnelles à la température.

A.N. Evaluer σ_l (limite) pour Si $(\mu_e = 0,13\,\mathrm{m}^2/\mathrm{Vs}\,;\; m_e^x = 0,2m_0)$ et GaAs $(\mu_e = 0,88\,\mathrm{m}^2/\mathrm{Vs}\,;\; m_e^x = 0,07m_0)$ à 77K.

On utilisera éventuellement la formule pratique F1.

Solution :

A partir de l'expression de n_e proposée dans le R. de C. (§7), on obtient :

$$n_e/N_c = e^{(E_F - E_g)/k_BT} = e^{-5} = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ avec } N_c = 2\left(\frac{2\pi m_e^x k_BT}{h^2}\right)^{3/2}.$$

$$\sigma = n_e e \mu_e \text{ et } \mu_e \approx A/m_e^x T \text{ soit } \sigma \approx B\sqrt{m_e^x T}.$$

Le résultat est indépendant de la largeur de la bande interdite et il varie peu avec m^x et T.

A.N. : $N_c = 2,5\,(m_e^x/m_0)^{3/2}(T/300)^{3/2}10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$

$n_e(\mathrm{Si}, 77) = 2 \cdot 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-3}\,;\; n_e(\mathrm{GaAs}) = 4 \cdot 10^{14}\,\mathrm{cm}^{-3}$.

Ces densités correspondent aux densités d'impuretés ionisées qui permettent d'atteindre la limite de dégénérescence en faisant monter le niveau de Fermi à $E_g - 5k_BT$.

$\sigma_l(\mathrm{Si}) = 0,4\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$

$\sigma_l(\mathrm{GaAs}) = 0,56\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$.

Dès que la conductivité mesurée d'un semi-conducteur est inférieure à $0,1 - 1\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$, on peut estimer que celui ci est non dégénéré.

• Exercice 13 : Densité des porteurs dans un semiconducteur dégénéré

Trouver la relation entre la concentration des porteurs n_e et l'énergie de Fermi E_F dans un semi-conducteur de type n complètement dégénéré, à partir de la relation de dispersion suivante :

$$E = -\frac{E_g}{2} \pm \left(\frac{E_g^{\ 2}}{4} + \frac{2\hbar^2 k^2}{m} E_g\right)^{1/2}$$

• Conseil : Formuler n_e à l'aide de la densité d'états, g(k), en négligeant l'influence de la température ($f(E) = 1$ pour $E \leq E_F$).

Solution :

Le semiconducteur est dégénéré et de type n, son niveau de Fermi est dans la bande de conduction et ce niveau est peu sensible à T comme pour les métaux. On retiendra donc le signe + et on observera que l'origine des énergies est prise au bas de la B. C.

$$n_e = \int_0^{E_F} g\,(E)\,dE = \int_0^{k_F} g\,(k)\,dk$$

L'intégration en k est plus aisée que l'intégration en E et elle est licite car la relation de dispersion est isotrope en k. Pour un volume unitaire, il suffit donc d'évaluer :

$n_e = \frac{1}{\pi^2}\int_0^{k_F} k^2 dk = k_F^3/3\pi^2$ (noter l'identité avec les e^- libres) d'où, en utilisant la relation de dispersion proposée :

$$n_e = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{m}{2\hbar^2 E_g}\right)^{3/2} (E_F^{\ 2} + E_F E_g)^{3/2}$$

• Exercice 14 : L'arséniure de gallium semi-isolant

Les données caractéristiques de l'As Ga utiles ici sont les suivantes :

E_g (bande interdite) = 1,4eV; m_e^x (masse effective des e^-) $\approx 0{,}07\ m_0$;

m_t^x (m.eff.trous) $\approx 0{,}5\ m_0$; μ_e (mobilite des e^-) = 8500 cm²/V.s. ;

μ_t (mob. des trous) $\approx$ 400 cm²/V.s. En outre il sera commode d'utiliser le fait que $N_0 = 2\left(\frac{2\pi m_0 k_B T}{h^2}\right)^{3/2} = 2 \cdot 10^{25} m^{-3}$ à T = 300K soit $k_B T \approx 25\,meV$ (une température qui reste constante tout au long de l'exercice) et utile de noter que les conditions d'application de la loi d'action de masse sont, ici, toujours satisfaites.

1°) On suppose le semi-conducteur parfaitement pur.

Evaluer la densité des porteurs intrinsèques n_i, la conductivité électrique σ_i et la position du niveau de Fermi E_{Fi} mesurée par rapport au sommet de la bande de valence.

2°) Dans la pratique, on est incapable de purifier le matériau à mieux que $N_d = 10^{20} imp \cdot m^{-3}$. Ces impuretés résiduelles sont de type n et leur énergie d'ionisation E_d est si faible $(E_d < 10^{-2} eV)$ que l'on peut raisonnablement considérer qu'elles sont toutes ionisées à 300 K.

Evaluer la densité des différents porteurs $n_e(d)$ et $n_t(d)$, la conductivité électrique $\sigma(d)$ et la position du niveau de Fermi $E_F(d)$.

3°) On introduit volontairement des atomes de chrome en densité suffisante $(N_{Cr} > 10^{23} m^{-3})$ dont les niveaux électroniques non ionisés se situent au milieu de la bande interdite. Cette adjonction d'impuretés monovalentes ayant des niveaux « profonds » a pour effet de faire redescendre l'énergie de Fermi, à la hauteur de ces niveaux: $E_F(Cr) = 0,7 eV$ (le modèle hydrogénoïde n'est plus applicable à ce type d'impuretés).

Evaluer les nouvelles densités de porteurs $n_e(Cr)$ et $n_t(Cr)$ et la nouvelle conductivité électrique $\sigma(Cr)$. Discuter l'influence du « dopage » en chrome sur la conductivité de l'As Ga.

Solution :

Les formules de base, qui conduisent à la loi d'action de masse, sont:

$$n_e = N_c e^{(E_F - E_g)/k_B T} \quad \text{et} \quad n_t = N_v e^{-E_F/k_B T}$$

avec les expressions de N_c et N_v données dans le résumé de cours.

On en déduit le résultat général : $E_F = \frac{E_g}{2} + \frac{k_B T}{2} \log\left(\frac{n_e}{n_t} \cdot \frac{N_v}{N_c}\right)$.

1°)
$$n_i = \sqrt{n_e n_t} = 1,1 \cdot 10^{12} m^{-3}$$
$$\sigma_i = n_i e(\mu_e + \mu_t) = 1,6 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} m^{-1}$$
$$E_{Fi} = \frac{E_g}{2} + \frac{3k_B T}{4} \log(m_t/m_e) = 0,737 eV$$

2°)
$$n_e = N_d = 10^{20} m^{-3} ; n_t = (n_i^2/N_d) < 10^4 m^{-3}$$
$$\sigma(d) \approx n_e e \mu_e \approx 13 \Omega^{-1} m^{-1}$$

$E_F(d) \approx 1,15 eV$ soit une augmentation spectaculaire mais logique de $\sigma(d)$ et du niveau de Fermi, E_F.

3°) Partant des expressions de n_e et n_t dans lesquelles on utilise la nouvelle valeur de l'énergie de Fermi, on obtient :

$$n_e(Cr) = 22 \cdot 10^{10} e \cdot m^{-3} ; n_t(Cr) = 4,2 \cdot 10^{12} t \cdot m^{-3}$$
$$\sigma(Cr) = 6 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} m^{-1}$$

On aura observé que l'addition de chrome, en quantité suffisante, dans Ga As a pour effet de geler l'activité électrique des impuretés résiduelles que l'on ne sait pas chimiquement éliminer.

Cette addition permet même d'atteindre des résistivités électriques supérieures à celle du matériau chimiquement pur que l'on ne sait pas préparer ce qui justifie l'appellation de As Ga semi-isolant.

Ce dernier résultat s'explique par le fait que dans Ga As pur, le niveau de Fermi se situe au dessus de $E_g/2$ à cause de la grande inégalité entre la masse effective des électrons et celle des trous alors que l'adjonction de chrome a pour effet d'accroître la densité des trous, lents, au détriment de la densité des électrons beaucoup plus mobiles.

Technologiquement le procédé est important car il permet d'isoler électriquement les parties actives des composants électroniques en As Ga en les faisant croître par épitaxie sur des substrats fortement résistifs parce que fortement dopés en impuretés profondes (voir Sapoval et Hermann [23], p.112, source d'inspiration du présent exercice, pour la justification de « l'accrochage » de E_F à la hauteur des niveaux d'impuretés de chrome).

Au plan plus conceptuel on retiendra que le dopage d'un semi-conducteur n'entraîne pas obligatoirement la diminution de sa résistivité électrique.

• Exercice 15 : Conductivité électrique intrinsèque et extrinsèque de quelques semiconducteurs

En admettant qu'il ne soit pas technologiquement possible de réduire la concentration relative des atomes d'impuretés en dessous de 10^{-10} pour les éléments et de 10^{-8} pour les composés binaires, préciser, à la température ambiante ($kT \approx 25 meV$) :

a) La nature intrinsèque ou extrinsèque de la conductibilité électrique σ des semi conducteurs suivants: Ge, Si, In As, Ga As.

b) L'ordre de grandeur de σ (en supposant que les impuretés résiduelles sont toutes de type n).

On utilisera les données numériques présentées dans le tableau situé en tête de ce chapitre et on rappelle l'expression de la loi d'action de masse :

$n_i^2 = N_V N_C e^{-E_g/k_B T}$ dans laquelle $N_C = N_V = 5 \cdot 10^{19} cm^{-3}$ (en considérant, pour simplifier, que la masse effective des électrons et des trous est supposée égale à la masse des électrons libres); en outre, on pourra admettre que la densité atomique moyenne des corps considérés est de l'ordre de $5 \cdot 10^{22} cm^{-3}$ et qu'ils sont non dégénérés.

Solution :

a) Pour savoir si à la température ambiante les semi conducteurs considérés ont une conductibilité électrique intrinsèque ou extrinsèque, il suffit de comparer la densité des électrons thermiquement excités (soit n_i) déduite de la loi d'action de masse — *cf.* résumé de cours — à la densité des impuretés résiduelles (supposées toutes ionisées).

On obtient ainsi

Ge	:	$n_i = 7,5 \cdot 10^{13} cm^{-3}$	; n (extrinsèque) $\approx 5 \cdot 10^{12} cm^{-3}$
Si	:	$n_i = 6 \cdot 10^{9} cm^{-3}$	; n (extrinsèque) $\approx 5 \cdot 10^{12} cm^{-3}$
InAs	:	$n_i = 5 \cdot 10^{16} cm^{-3}$	; n (extrinsèque) $\approx 5 \cdot 10^{14} cm^{-3}$
GaAs	:	$n_i = 2 \cdot 10^{7} cm^{-3}$	; n (extrinsèque) $\approx 5 \cdot 10^{14} cm^{-3}$

On peut aussi opérer en sens inverse et déterminer la valeur E_g de la largeur de la bande interdite telle que la concentration intrinsèque coïncide à la concentration extrinsèque; on obtient ainsi:

$$E_g = 2k_BT \cdot \text{Log}\,[N_C/n\,(\text{impuretés})] \text{ soit}$$

$E_g\,(\text{limite}) \approx 0,8\text{eV}$ pour les éléments et $E_g\,(\text{limite}) \approx 0,6\text{eV}$ pour les composés binaires.

Ge et InAs ont une conductibilité intrinsèque à la température ambiante ; Si et GaAs sont extrinsèques.

b) $\sigma\,(\text{intrinsèque}) = n_i e\,(\mu_e + \mu_t)$ — *cf.* résumé de cours — ;

$\sigma\,(\text{Ge}) = 0,1\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\sigma\,((\text{InAs}) \approx 250\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$.

$\sigma\,(\text{extrinsèque}) = n\,(\text{ext}).e\mu_e$:

$\sigma\,(\text{Si}) = 10^{-3}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\sigma\,((\text{GaAs}) \approx 1\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$.

On pourra aussi se reporter à l'exercice suivant relatif aux bandes d'impuretés dans les semiconducteurs binaires; on traiterait le cas de GaAs de façon plus rigoureuse en estimant d'abord s'il est dégénéré ou non (cf. Ex. V-12).

• Exercice 16 : Orbites d'impuretés

Les caractéristiques électriques de l'antimoniure d'indium sont les suivantes: E_g = 0,23 e.V., ε_r (constante diélectrique) = 17, masse effective de l'électron m_e^* = 0,014m. Calculer à l'aide du modèle de Bohr :

(a) L'énergie d'ionisation des donneurs, E_d.

(b) Le rayon de l'orbite dans l'état fondamental, r_i.

(c) A partir de quelle concentration minimale en donneurs y aura-t-il des effets d'interpénétration des orbites d'impuretés adjacentes ? Cette interpénétration tend à produire une bande d'impureté — bande de niveaux d'énergie qui permet la conductivité par un mécanisme de sauts par lequel les électrons passent d'un site d'impureté à un site voisin d'impureté ionisée —.

Enoncé tiré [15] c p. 394.

◦ *Solution :*

a) En reprenant le raisonnement et les notations du problème V-4 (question 3), on obtient :

$$(E_d/E_H) = \frac{m_e^*/m}{\varepsilon_r^2} \text{ soit ici } E_d = 0{,}66 \text{ me V.}$$

$$\text{b) } (r_i/r_B) = \frac{\varepsilon_r}{(m_e^*/m)} \text{ soit ici } r_i = 640 \text{ Å.}$$

c) L'interpénétration des impuretés commence quand la concentration de celles-ci dépassent la valeur $\left(\frac{4\pi}{3}r_i^3\right)^{-1}$ soit ici 10^{15}cm^{-3} environ; or, dans les composés III-V, tout écart à la stoechiométrie entraîne la création d'impuretés soit p (s'il y a excédent du corps III) soit n (s'il y a excédent

du corps V). Ici un excédent relatif de concentration de l'antimoine vis-à-vis de l'indium de l'ordre de 10^{-7} provoque l'apparition de ces bandes d'impuretés et il est difficile, voire technologiquement impossible, de se rapprocher plus de la stoechiométrie idéale (voir aussi Ex.V-15-c).

• Exercice 17 : Ionisation des donneurs

Dans un certain semi-conducteur il y a 10^{13} donneurs/cm^3 ayant une énergie d'ionisation E_d de 10^{-3} eV et une masse effective de 10^{-2}m.

a) Quelle est la concentration en électrons de conduction à 4 °K?
b) Quelle est la valeur de la constante de Hall ?

N.B. On supposera qu'il n'y a pas d'atomes accepteurs.
(Enoncé tiré [15c] p. 394).

Solution :

a) A basse température ou quand la concentration des impuretés N_d est importante, la concentration des électrons dans la bande de conduction n obéit à (*cf.* Pb. V-4 question 3β) :

$$n = \left(\frac{N_c \cdot N_d}{2}\right)^{1/2} \exp-(E_d/(2k_BT))$$

avec $N_c = 2(m_e^* \cdot k_BT/2\pi\hbar^2)^{3/2}$

A 4 °K: $k_BT = 0,345\,\text{meV}$ et $N_c = 4,4 \cdot 10^{13}\text{cm}^{-3}$ soit: $n = 3,5 \cdot 10^{12}\text{cm}^{-3}$ (50% des impuretés sont ionisées).

b) $R_H = -\frac{1}{ne}$ (cf. Pb. IV-2) soit ici $R_H = -1,8\,\text{m}^3/\text{C}$.

• Exercice 18 : Effet Hall dans un semiconducteur ayant deux types de porteurs

On considère un semi conducteur taillé en forme de parallélèpipède rectangle et dont les arêtes sont parallèles au repère Ox, y, z. On plonge cet échantillon dans une induction magnétique uniforme $\overrightarrow{B_0}$ dirigée suivant Oz alors qu'il est parcouru par une densité de courant uniforme parallèle et de même sens que Ox (soit j_x).

a) Dans le plan xOy, donner l'équation vectorielle du mouvement d'une particule chargée (q) de masse m quand elle est soumise (outre l'action de $\overrightarrow{B_0}$) à un champ électrique constant $\vec{E}$ (E_x, E_y) et à une force de frottement de la forme $-m\vec{v}/\tau$ (avec $\vec{v}$ = vitesse de la particule, τ = temps de relaxation). Comme se simplifie ce résultat dans le cas d'un régime permanent $(d/dt) = 0$).

b) Dans ce dernier cas (régime permanent), donner l'expression des composantes v_x, v_y de la vitesse en fonction des composantes E_x, E_y de $\vec{E}$ et de la mobilité algébrique μ de la particule considérée ($\mu = q\tau/m$). Simplifier les résultats obtenus en supposant que les termes en $\mu^2B_0^2$ sont négligeables.

c) La conductibilité électrique du semi conducteur considéré est assurée par deux types de porteurs de charges q_1 et q_2 de densité volumique respective n_1 et n_2, de mobilité (algèbrique) μ_1 et μ_2.

En fonction de ces données et des composantes E_x et E_y de $\vec{E}$, expliciter les expressions des composantes j_x et j_y du vecteur densité de courant. Préciser l'expression de la conductibilité électrique σ_0 quand $B_0 = 0$.

d) Le courant est astreint à circuler parallèlement à l'axe x'Ox (soit $j_y = 0$) : Quelle est l'expression du champ électrique de Hall E_y ?

Quelle est l'expression de la constante de Hall R_H telle que $E_y = R_H \cdot B_0 j_x$?

Expliciter R_H pour :

α) 2 types de porteurs de même signe (électrons par exemple),

β) 2 types de porteurs de signe différent (électrons et trous),

γ) un seul type de porteurs.

e) *Application numérique*

L'épaisseur « c » (suivant Oz) de l'échantillon est c = 0,1 mm, le courant I_0 qui le parcourt est $I_0 = 1$ mA; évaluer, pour $B_0 = 1\,T$, la constante de Hall R_H et la tension de Hall V_H dans le cas du germanium intrinsèque à 290 °K et de l'arseniure de gallium dopé n avec les données suivantes :

• Ge: $n_e = 3 \cdot 10^{13}\,e/cm^3$, $\mu_e = 3.600\ cm^2/V.\ sec$ et $\mu_t = 1.700\ cm^2/V.\ sec$.

• GaAs (n) 2 populations d'électrons (légers et lourds) avec pour les électrons légers:

$$m_\ell = 0,07m\,,\ n_\ell = 10^{15}\,e/cm^3$$

et pour les électrons lourds :

$$m_L = 0,2m\,,\ n_L = 10^{14}\,e/cm^3\,.$$

(On admettra, en outre, que ces deux populations d'électrons ont le même temps de relaxation $\tau = 4.10^{-14}$ sec).

(e, m)

Solution :

a) $m(d\vec{v}/dt) = q \cdot \vec{E} + q(\vec{v} \wedge \vec{B_0}) - m\vec{v}/\tau$.

En régime permanent $(d/dt) = 0$, on obtient: $\vec{E} = \dfrac{\vec{v}}{\mu} - (\vec{v} \wedge \vec{B_0})$.

b) $E_x = (mv_x/q\tau) - v_y \cdot B_0$; $E_y = (mv_y/q\tau) + v_x B_0$,

d'où $v_x(1 + \mu^2 B_0^{\ 2}) = \mu E_x + \mu^2 B_0 E_y \approx v_x$

et $v_y(1 + \mu^2 B_0^{\ 2}) = -B_0 \mu^2 E_x + \mu E_y \approx v_y$ (en prenant pour μ l'expression algébrique $\mu = q\tau/m$ et non la grandeur positive habituelle $|\mu| = \dfrac{|q|\tau}{m}$).

c) $\vec{j} = \sum_i n_i q_i \vec{v}_i$

$$j_x = n_1 q_1 v_{1x} + n_2 q_2 v_{2x} = (n_1 q_1 \mu_1 + n_2 q_2 \mu_2)\, E_x + B_0 E_y\, (n_1 q_1 \mu_1^{\,2} + n_2 q_2 \mu_2^{\,2})$$

$$j_y = n_1 q_1 v_{1y} + n_2 q_2 v_{2y} = (n_1 q_1 \mu_1 + n_2 q_2 \mu_2)\, E_y - B_0 E_x\, (n_1 q_1 \mu_1^{\,2} + n_2 q_2 \mu_2^{\,2})$$

$$\sigma_0 = n_1 q_1 \mu_1 + n_2 q_2 \mu_2 .$$

d) A l'équilibre, le vecteur $\vec{j}$ est paralléle à Ox soit $j_y = 0$ d'où :

$$E_y = B_0 \cdot E_x \frac{n_1 q_1 \mu_1^{\,2} + n_2 q_2 \mu_2^{\,2}}{n_1 q_1 \mu_1 + n_2 q_2 \mu_2} = \frac{B_0 E_x}{\sigma_0} (n_1 q_1 \mu_1^{\,2} + n_2 q_2 \mu_2^{\,2}) \;;$$

$$j_x \approx \sigma_0 \cdot E_x \text{ donc } \quad E_y = \frac{B_0 j_x}{\sigma_0^{\,2}} (n_1 q_1 \mu_1^{\,2} + n_2 q_2 \mu_2^{\,2})$$

soit: $R_H = (n_1 q_1 \mu_1^{\,2} + n_2 q_2 \mu_2^{\,2}) / (n_1 q_1 \mu_1 + n_2 q_2 \mu_2)^2$.

α) Pour deux types de porteurs de même signe, électrons par exemple : $q_1 = q_2 = -q$ et $R_H = -(n_1 \mu_1^{\,2} + n_2 \mu_2^{\,2}) / q\, (n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2)^2$.

β) Pour deux types de porteurs de signe différent (électrons et trous) :

$q_1 = -q_2 = q$. $\quad R_H = -(n_t \mu_t^{\,2} - n_e \mu_e^{\,2}) / q\, (n_t \mu_t - n_e \mu_e)^2$ avec la convention de signe adoptée en β ($\mu_e = -q\tau/m_e$) .

$$R_H = -\frac{1}{q} \frac{n_t \mu_t^{\,2} - n_e \mu_e^{\,2}}{(n_t |\mu_t| + n_e |\mu_e|)^2} \text{ avec les conventions habituelles.}$$

γ) 1 seul type de porteurs $n_2 = 0$, $R_H = 1/n_1 q_1$ (résultat conforme à celui qui a été acquis dans le problème IV-2; comme dans Pb. IV-2 et dans l'exercice V-19, on pouvait ici aussi expliciter le tenseur de la conductivité électrique).

e) • Germanium intrinsèque: $n_e = n_t = n_i$ d'où : $R_H = -\frac{1}{n_i q} \frac{|\mu_t| - |\mu_e|}{|\mu_t| + |\mu_e|}$.

$$R_H = 7{,}5 \cdot 10^4 \text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1} \;;\; V_H = E_y \cdot b = b \cdot R_H \cdot j_x \cdot B_0 = R_H \cdot \frac{I}{c} \cdot B_0 = 0{,}75 \text{volt}.$$

• GaAs (n): $\quad \mu_\ell = q\tau/m_\ell = 3{,}5 \cdot 10^{-2} \text{m}^2/\text{V} \cdot \text{sec}, \quad \mu_\ell = q\tau/m_L = 0{,}1 \text{m}^2/\text{V} \cdot \text{sec}.$

$R_H \approx 6{,}9 \cdot 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$; $V_H = 69 \text{mV}$.

• Exercice 19 : Magnétorésistance transversale dans un semiconducteur ayant deux types de porteurs.

On reprend le semiconducteur de l'exercice précédent avec la même géométrie.

a) Même question que la question a) de l'exercice précédent.

b) Même question que la question b de l'exercice précédent en considérant toutefois que, l'induction magnétique B_0 est telle que les termes en $\mu^2 B_0^2$ sont petits devant l'unité et les termes en B_0^3 sont négligeables.

c) Expliciter les composantes σ_{ij} du tenseur qui relie le vecteur densité de courant au champ électrique à savoir:

$$j_x = \sigma_{xx}E_x + \sigma_{xy}E_y$$

$$j_y = \sigma_{yx}E_x + \sigma_{yy}E_y$$

d) L'échantillon a des dimensions finies (j_y est nul); donner l'expression de la conductivité électrique longitudinale $\sigma_{/\!/}(B)$ définie par $\sigma_{/\!/}(B) = j_x/E_x$ ainsi que la variation, en fonction de B_0, du rapport $[\sigma_{/\!/}(B)-\sigma(0)]/\sigma(0) = \Delta\sigma_{/\!/}/\sigma(0)$ dans lequel $\sigma(0)$ représente la conductivité électrique du matériau quand l'induction magnétique est nulle.

e) Expliciter $\Delta\sigma_{/\!/}/\sigma(0)$ pour:

α) 2 types de porteurs de même signe,

β) 2 types de porteurs de signe différent,

γ) un seul type de porteurs.

f) Avec les données numériques de l'exercice précédent, évaluer la variation relative de résistance électrique $\dfrac{R(B) - R(0)}{R(0)}$ pour le germanium intrinsèque et l'arséniure de gallium dopé « n » quand l'induction B_0 passe de 1 T. à 0.

Quelle tension continue appliquée le long de Ox permet d'assurer un courant de 1 mA dans l'échantillon quand $B_0 = 0$. — on prendra a (suivant x) = b (suivant y) = 1 mm —.

g) L'échantillon est désormais illimité de telle manière que $E_y\,(\text{Hall}) = 0$: quelle est, pour un seul type de porteurs, la nouvelle valeur du rapport $\Delta\sigma/\sigma(0)$. Retrouver qualitativement ce résultat à partir de considérations élémentaires relatives à l'influence de B_0 sur le libre parcours moyen Λ des porteurs de charges.

Solution :

a) *Cf.* réponse à la question a) de l'exercice précédent.

b) $v_{ix}(1 + \mu_i^2 B_0^2) = \mu_i E_x + \mu_i^2 B_0 E_y$; $v_{ix} = \mu_i(1 - \mu_i^2 B_0^2)E_x + \mu_i^2 B_0 E_y$;

$v_{iy}(1 + \mu_i^2 B_0^2) = -B_0\mu_i^2 E_x + \mu_i E_y$; $v_{iy} = -B_0\mu_i^2 E_x + \mu_i(1 - \mu_i^2 B_0^2)E_y$.

c) $j_x = n_1 q_1 v_{1x} + n_2 q_2 v_{2x} = \sigma_{xx}E_x + \sigma_{xy}E_y$

$j_y = n_1 q_1 v_{1y} + n_2 q_2 v_{2y} = \sigma_{yx}E_x + \sigma_{yy}E_y$

$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = n_1 q_1 \mu_1 (1 - \mu_1^2 B_0^2) + n_2 q_2 \mu_2 (1 - \mu_2^2 B_0^2)$

$\sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = (n_1 q_1 \mu_1^2 + n_2 q_2 \mu_2^2) B_0$

d) $j_y = 0$; $E_y = (\sigma_{xy}/\sigma_{yy})E_x$; $j_x = [(\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2)/(\sigma_{xx})]E_x$

$$\sigma_{/\!/}(B) = (n_1q_1\mu_1 + n_2q_2\mu_2) - [(n_1n_2q_1q_2\mu_1\mu_2(\mu_1-\mu_2)^2)/(n_1q_1\mu_1 + n_2q_2\mu_2)] \cdot B_0^2$$

$$\Delta\sigma_{/\!/}/\sigma(0) = -\frac{n_1n_2\mu_1\mu_2(\mu_1-\mu_2)^2}{\sigma(0)^2}B_0^2 \text{ avec } \sigma(0) = n_1q_1\mu_1 + n_2q_2\mu_2 .$$

e):

α) Pour deux types d'électrons: $q_1 = q_2 = -q$; $\Delta\sigma_{/\!/}/\sigma(0) = -\dfrac{n_1n_2(\mu_1-\mu_2)^2\mu_1\mu_2}{(n_1\mu_1 + n_2\mu_2)^2}B_0^2$

Résultat identique pour deux types de trous.

β) Pour 2 types de porteurs de signe différent : $q_1 = -q_2 = q$;

$$\Delta\sigma_{/\!/}/\sigma(0) = -\frac{n_1n_2|\mu_1||\mu_2|(|\mu_1| + |\mu_2|)^2}{(n_1|\mu_1| + n_2|\mu_2|)^2}B_0^2 .$$

Comme dans l'hypothèse précédente, la résistance du matériau est une fonction croissante et paire de B_0.

γ) Si $n_2 = 0 \rightarrow \dfrac{\Delta\sigma}{\sigma} = 0$: résultat conforme à celui acquis dans le problème IV-2.

f) • Ge intrinsèque : $\Delta R/R = [\sigma(0) - \sigma(B)]/\sigma(0) = |\mu_t||\mu_e| \cdot B_0^2 = 6\ \%$; $V_0 = 3{,}9$ volts.

• AsGa: $\dfrac{\Delta R}{R} = 0{,}7 \cdot 10^{-3}$, $V_0 = 1{,}38$ volt.

g) Si le semiconducteur est indéfini, le champ de Hall n'apparaît pas ; par contre $j_y \neq 0$ (c'est ce qui se passe, dans une géométrie différente : disque de Corbino).

Pour un seul type de porteurs, la magnétorésistance n'est plus nulle.

$$\sigma(B) = \sigma_{xx} = \sigma_0(1 - \mu^2B_0^2) .$$

On peut retrouver qualitativement ce résultat en considérant que la trajectoire du porteur de charge au lieu d'être un segment de droite de longueur Λ (en l'absence de B_0) sera un segment de cycloïde de même longueur. La distance mesurée suivant x sera :

$$\Lambda\cos\varphi \approx \Lambda\left(1 - \frac{\varphi^2}{2}\right) \approx \Lambda\left(1 - \frac{\mu^2B_0^2}{2}\right), \text{ avec } \Lambda : \text{libre parcours moyen.}$$

La résistance du semiconducteur croît et on obtient $\dfrac{\Delta\sigma}{\sigma(0)} = -\dfrac{\mu^2B_0^2}{2}$.

En tenant compte du caractère statistique des temps et de libres parcours moyens, le coefficient 1/2 disparaît, et on retrouve le résultat acquis plus haut.

Commentaire. L'effet Hall est impair en B_0, il change de signe si B_0 change de sens. La magnétorésistance est paire en B_0 et traduit, quel que soit le sens de V, un accroissement de la résistance transverse (c.à.d. $j_x \perp B_0$) quand on applique des inductions faibles.

Aux plus fortes valeurs de B_0, l'effet magnétorésistif peut-être négatif — *cf.* [14] p. 321.—

• Exercice 20 : Excitons

Dans les semiconducteurs et isolants purs, l'énergie minimale E_T d'un photon pour qu'il soit absorbé peut être légèrement inférieure à la largeur de la bande interdite, E_g, dès lors que l'électron reste lié par attraction de Coulomb au trou auquel il a donné naissance et l'objet hydrogénoïde ainsi crée est appelé « exciton ».

A partir du modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène appliqué à deux particules de masses m_e* et m_t* de charges $\pm e$ et séparées par un milieu de constante diélectrique ε_r, donner les expressions des énergies quantifiées $E_L = E_1, E_2, \ldots, E_n$ et des rayons $r_{1, 2, \ldots, n}$ d'un exciton à liaison faible (dit de Mott).

Préciser les positions énergétiques correspondantes par rapport aux bandes de valence et de conduction ainsi que l'énergie minimale E_T d'un photon conduisant à la création d'un exciton dans son état fondamental.

Application numérique pour CdTe : $E_g = 1,6\text{eV}$; $\varepsilon_r = 10,2$; $m_e^x = 0,09 m_0$; $m_t^x = 1,38 m_0$.

Evaluer E_1, r_1 et E_T sachant que $E_H = 13,6\text{eV}$ et $r_B = 0{,}53$ Å.

Solution :

La démarche est formellement la même que celle utilisée pour le calcul de l'ionisation des impuretés dans un semiconducteur, à savoir dans le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène la substitution de ε_0 par $\varepsilon_0\varepsilon_r$ et des masses réelles par les masses effectives (dans les expressions de E_H et r_B). Toutefois, ici, les masses des électrons et des trous étant comparables, il faut utiliser la masse effective réduite de ces deux particules $\mu^{-1} = m_e^{x-1} + m_t^{x-1}$.

On obtient donc :

$$E_L(n) = \frac{E_H}{n^2} \cdot \frac{\mu/m_0}{\varepsilon_r^2}$$

et

$$r_n = \frac{r_B \cdot \varepsilon_r}{\mu/m_0} n^2$$

Quand n = ∞, l'électron et le trou sont complètement dissociés, l'un est dans la bande de conduction, l'autre dans la bande de valence.

Quand n = 1, l'exciton est dans son état fondamental, ce qui correspond à un état électronique lié, dans la bande interdite à la distance $E_L(1)$ au-dessous du bas de la bande de conduction — voir fig. 23 a — d'où $E_T = E_g - E_{1(2,n)}$, $E_1 = 11\text{meV}$; $r_1 = 64$ Å; $E_T = 1,589\text{eV}$.

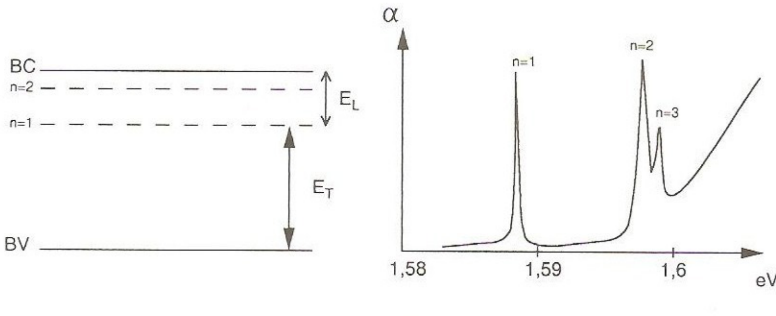


Fig. 23

L'allure du spectre d'absorption optique qui pourrait être obtenu est représentée sur la fig. 23 b.

On notera que l'énergie des excitons est telle que E_l « E_g soit $E \approx E_g$, ce qui ne modifie pas sensiblement les résultats qualificatifs de l'Ex. 28 concernant la couleur ou la transparence des semiconducteurs et des isolants.

Remarque :

Les systèmes « électron-trou » associés sont plus ou moins liés.

Ici il s'agit d'excitons faiblement liés (Mott Wannier) ayant donc un rayon grand devant les distances interatomiques, ce qui justifie l'emploi d'une constante diélectrique macroscopique, comme pour le traitement des niveaux d'impuretés peu profonds dans les semiconducteurs.

A l'opposé, les excitons de Frankel résultent essentiellement de l'excitation d'un électron de valence (état excité mais non complètement ionisé) qui conduit à une paire d'électron-trou de faible rayon et un exciton très localisé sur un atome.

• Exercice 21 : Structure de bande et propriétés électriques des composés III-V à bande interdite directe. Trous légers et trous lourds

Moyennant certaines approximations (modèle de Kane), la structure de bande des composés III-V à bande interdite (E_g) directe (InSb, InAs, InP, GaAs, GaSb) peut être décrite par les relations suivantes :

$$\bullet\ \text{BC} : \ E = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{1}{2}\left(\sqrt{E_g^2 + Qk^2} - E_g\right)$$

$$\bullet\ \text{BV}_1 : E = -\hbar^2 k^2 / 2m$$

$$\bullet\ \text{BV}_2 : E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{2}\left(\sqrt{E_g^2 + Qk^2} - E_g\right)$$

1°) Donner, pour chaque bande, l'expression de la masse effective des particules situées en $k \approx 0$ avec $Q > 0$.

2°) Dans GaAs, sachant que l'absorption optique commence à $\lambda_0 = 8670$ Å et que la masse effective des électrons (déterminée électriquement) est $m^x \approx 0,07m$, donner les valeurs numéri-

ques de E_g (en eV) et de Q. Donner l'allure de la structure de bande de GaAs en précisant la position de la bande des trous légers et celle des trous lourds.

3°) En supposant que Q a une valeur commune pour l'ensemble des composés III-V considérés, établir l'évolution de la masse effective des électrons de conduction et de leur mobilité, μ_e, en fonction de la largeur de leur bande interdite (pour les valeurs de E_g voir tableau en fin de résumé de Cours V). Evaluer μ_e dans InSb, InAs et InP sachant que μ_e (Ga As) = 8800 $cm^2/V.s$. A partir de la structure de bande expliquer qualitativement pourquoi la conductivité électrique de ces matériaux est essentiellement assurée par les électrons même s'ils sont intrinsèques.

($\hbar$, m).

Solution :

1°) Pour B.C. : $\dfrac{\partial^2}{\partial k^2}\left(\sqrt{E_g^2 + Qk^2} - E_g\right) = QE_g^2\,(E_g^2 + Qk^2)^{-3/2}$

d'où — $\left(1/m^x = \dfrac{1}{\hbar^2}\dfrac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)$ — :

- BC: $\dfrac{1}{m^x} = \dfrac{1}{m} + \dfrac{Q}{2\hbar^2 E_g}$; électrons ($m^x > 0$) .

- BV_1: $m^x = -m$; trous lourds.

- BV_2: $\dfrac{1}{m^x} = -\left(\dfrac{1}{m} + \dfrac{Q}{2\hbar^2 E_g}\right)$; trous légers.

2°) $E_g = hc/\lambda \cong 1,43$ eV; $Q \approx 290\ (eV.Å)^2$

L'allure de la structure de bande correspondante (ainsi que la bande spin-orbite d'équation $E = -\Delta - \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m} - \dfrac{Q}{8}\dfrac{k^2}{(Eg + \Delta)}$) est représentée sur la figure 24.

3°) $m/m_e^x = 1 + \dfrac{Qm}{2\hbar^2 E_g}$

Quand la largeur de bande interdite croît, la masse effective des électrons croît ($m^x = 0$ pour $E_g = 0$; $m^x = m$ pour $E_g = \infty$). La mobilité des électrons ($\mu_e \approx -e\tau/m^x$) va croître quand la bande interdite décroîtra. On s'attend à ce que le rapport des mobilités varie comme le rapport inverse des masses effectives qui lui-même est sensiblement inversement proportionnel à E_g.

D'où μ_e (InSb) ≈ 70.000 $cm^2/V.s.$; μ_e (InAs) ≈ 36.000 $cm^2/V.s$ et μ_e (InP) ≈ 10.000 $cm^2/V.s.$

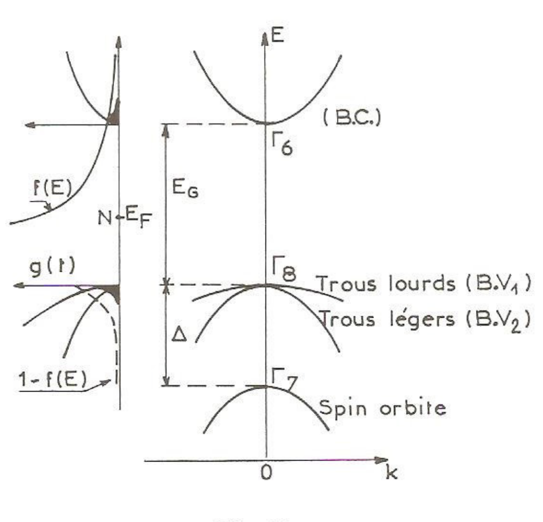


Fig. 24

En comparant ces valeurs calculées avec les résultats expérimentaux (respect. 77000 ; 33000 ; 4600 cm^2 /V.s.; *cf.* tableau du résumé de cours V), on constate que l'accord est très satisfaisant sauf pour In P.

En fait, la mobilité des semiconducteurs dépend aussi de τ par la règle de Matthiessen (*cf.* Ex. IV. 16): $\tau^{-1} = \tau^{-1}$ (impuretés) + τ^{-1} (température) + τ^{-1} (déformation).

Outre l'évolution des mobilités électroniques dans les composés III V, la structure de bande de ces composés (par l'intermédiaire du modèle de Kane) permet d'expliquer pourquoi leur conductivité est essentiellement électronique quand ils sont intrinsèques :
la conductivité électrique σ obéit à $\sigma = e(n_e\mu_e + n_{tl}\mu_l + n_{tL}\mu_L)$ et pour un matériau intrinsèque : $n_e = n_{tl} + n_{tL}$. Toutefois la densité des trous lourds (n_{tL}) est bien supérieure à celle des trous légers (n_{tl}) car la densité d'états au sommet commun des 2 bandes de valence est plus grande pour la bande des trous lourds que pour celle des trous légers $(g(E) \propto m^{x3/2})$ alors que la statistique de F.D. (ou de Boltzmann) favorise l'occupation par des trous du sommet de la bande dont la courbure est la plus faible (cf. figure 24). Au total la masse effective moyenne des trous sera assez proche de celle des trous lourds m, la mobilité moyenne des trous $\overline{\mu_t}$ sera proche de celle des trous lourds (voir tableau) et la contribution des trous (d'un ordre de grandeur plus faible que celle des électrons) sera négligeable par rapport à l'essentiel: $\sigma \approx n_e e \mu_e$. C'est cette mobilité des électrons élevée (par rapport à celle de Si) qui explique en partie l'intérêt suscité par les III.V pour leurs applications en électronique.

Commentaire sur la structure de bande des semiconducteurs

Comme dans les semiconducteurs IV-IV (Si, Ge) les liaisons chimiques entre éléments de type III (ns^2p^1) et de type V (ns^2p^3) donnent lieu à des orbitales hybrides sp^3 tétraédriques rendant

compte de la géométrie du cristal. Sachant qu'il y a deux atomes par maille, il y a 8 électrons de valence par cellule élémentaire et s'il y a N cellules élémentaires dans le cristal, les 8N électrons de valence se répartiront en deux bandes de valence :

— une bande s liante contenant 2N états suffisamment profonds pour ne pas intervenir dans les propriétés principales du matériau (non représentée sur la figure),

— une bande p liante contenant 6N états et donnant lieu à trois sous bandes (de 2N états chacune) qui, en l'absence de couplage spin-orbite, sont dégénérés en k = 0 (BV_1, BV_2 et SO).

Le couplage spin-orbite permet précisément de lever cette dégénérescence. On obtient ainsi, pour la bande de valence en k = 0, deux points $\Gamma_8 (j = 3/2)$ et $\Gamma_7 (j = 1/2)$ séparés en énergie de Δ. La première bande inoccupée (BC) correspond à une bande s antiliante contenant 2N états, dite bande de conduction. L'écart en énergie en k = 0 entre la bande de conduction (point Γ_6) et la bande de valence (point Γ_8) donne la largeur de la bande interdite du matériau.

Qualitativement l'énergie E_g représente l'éclatement liant-antiliant dans la liaison chimique IV–IV, III–V ou II–VI. Pour les liaisons homopolaires de la IV colonne de la classification périodique, l'amplitude de cet éclatement est sensiblement inversement proportionnel à la distance interatomique. La largeur de bande interdite décroîtra (diamant → Si → Ge) quand le numéro atomique de l'élément correspondant croîtra (car le rayon des atomes et donc la distance qui les sépare croîtra avec Z). Pour une rangée donnée de la classification périodique, cet éclatement croît aussi avec le caractère ionique de la liaison (pour la même rangée E_g (IV-IV) < E_g (III-V) < E_g (II–VI) *cf.* : $E_g(Si) < E_g(AlP)$; $E_g(Ge) < E_g(GaAs)$.

En combinant ces deux règles il était donc aisé de prévoir que E_g (GaP) > E_g (GaAs) > E_g (InAs) > E_g (InSb) (simple connaissance de la classification périodique et sans recours à un tableau donnant E_g).

Le but de ce présent exercice est de corréler les valeurs de E_g aux valeurs des mobilités qui conditionnement les propriétées électriques de ces matériaux. Réciproquement les mesures électriques et optiques permettent de déterminer expérimentalement les paramètres E_g et Q et d'en déduire l'allure des courbes de dispersion (BV_1, BV_2 et BC), ainsi que les densités d'états (non demandées ici) correspondantes.

L'exercice 25 propose des expressions empiriques pour les largeurs de bande dans les cristaux ioniques et étudie leur influence sur la valeur de la constante diélectrique statique.

• Exercice 22 : Chaleur spécifique électronique des semiconducteurs intrinsèques

Pour évaluer simplement la chaleur spécifique électronique C_e, d'un semiconducteur intrinsèque de bande interdite E_g, on peut prendre en compte d'une part i) l'accroissement de l'énergie électronique consécutive au passage de Δn_i électrons de la bande de valence à la bande de conduction quand l'accroissement de température est ΔT et d'autre part ii) l'accroissement d'énergie cinétique des n_i électrons de conduction associé à la même variation de température.

a) Etablir l'expression correspondante. Préciser l'allure de la fonction $C_e(s \cdot c) = f(T)$. Exprimer le résultat sous la forme $\frac{C_e(s \cdot c)}{n_i}$ et indiquer le mécanisme dominant (i ou ii).

On se placera à $k_BT \ll E_g$ et, dans la loi d'action de masse, on négligera la variation en fonction de T des termes pré-exponentiels N_c, N_v.

Indiquer sous forme d'intégrale que l'on ne cherchera pas à résoudre, l'expression qui conduirait à un résultat plus précis.

b) Comparer numériquement et à la température ambiante cette chaleur spécifique à celle d'un métal de même densité atomique. Le semi-conducteur est le germanium $E_g \approx 0,7\,eV$ et $n_i \approx 10^{13}\,cm^{-3}$, le métal est caractérisé par $E_F \approx 5\,eV$ et $n = 5 \cdot 10^{22}\,e \cdot cm^{-3}$.

Remarque.

Solution :

a) i: $\Delta U_e^{(i)} \approx E_g \cdot \Delta n_i$ avec $n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp -\left(\dfrac{E_g}{2k_BT}\right)$

ii: $\Delta U_e^{(ii)} \approx n_i \cdot \Delta(k_BT)$

$$C_e = (\Delta U_e^{(i)} + \Delta U_e^{(ii)})/\Delta T$$

$$C_e = k_B\left[\frac{1}{2}\left(\frac{E_g}{k_BT}\right)^2 + 1\right]\sqrt{N_c N_v}\exp-(E_g/2k_BT)$$

La fonction $C_e(s \cdot c) = f(T)$ est conditionnée par le terme exponentiel, $\propto n_i$. Les transitions électroniques interbandes (i) constituent la contribution dominante et $\dfrac{C_e(s \cdot c)}{n_i} \approx \left(\dfrac{E_g}{k_BT}\right)^2\left(\dfrac{k_B}{2}\right)$

L'expression exacte se déduirait de $U_e = \int_{Eg}^{\infty} E \cdot g(E) f(E)\, dE$ plus une expression analogue décrivant l'énergie des trous. La forme des intégrales à résoudre, $\int x^{3/2} e^{-ax} dx$, est similaire à celle conduisant à l'évolution de n, $\int x^{1/2} e^{-ax} dx$ avec la même condition $5k_BT < E_F < E_g - 5k_BT$.

b)

Dans le cas de Ge à l'ambiante, on obtient $C_e(Ge) \approx 4 \cdot 10^{15} k_B\,(cm^{-3})$.

Pour un métal à la même température on a

$$C_e(metal) = n \cdot \frac{\pi^2}{2} k_B \left(\frac{k_BT}{E_F}\right) \approx 12 \cdot 10^{21} k_B\,(cm^{-3}).$$

Ces ordres de grandeur montrent que la chaleur spécifique électronique d'un semi conducteur intrinsèque est, à l'ambiante, considérablement plus faible que celle d'un métal qui est elle-même, inaccessible à l'expérience parce que masquée par la contribution du réseau.

Ceci explique qu'on ne trouve dans la littérature que des expériences effectuées entre 0,5 et 4 K sur des semi-conducteurs fortement dopés > 10^{18} cm^{-3} pour déterminer la masse effective de densité d'états (Baranski et a1, [2] p. 106).

Néanmoins le comportement exponentiel de C_e rencontré ici est caractéristique des systèmes électroniques présentant une bande interdite et ce comportement s'oppose à la variation linéaire (en T) du gaz d'électrons libres. Un tel comportement a été mis en évidence dans les supraconducteurs métalliques à très très basse température où il constitue la signature de l'existence d'une bande interdite dans ces matériaux. Voir Ex. 23.

- **Exercice 23 : Chaleur spécifique et bande interdite des supraconducteurs métalliques**

Les mesures de chaleur spécifique d'un supraconducteur métallique donné conduisent aux résultats suivants (état supraconducteur) :

T K	2,48	1,91	1,62	1,46	1,24	1,08
C mJ/mol.K	10,33	5,01	3,03	2,1	1,14	0,65

L'application d'une induction magnétique supérieure à la valeur critique fait passer le matériau à l'état normal et l'évolution de C suit alors la loi habituelle de la forme :

$$C/T = \gamma + \alpha T^2 \text{ avec } \gamma = 1,65 \text{ et } \alpha = 0,265 .$$

Comparer graphiquement l'évolution en fonction de T de la chaleur spécifique des électrons « normaux » $C_{e \cdot n}$ à celle, $C_{e \cdot s}$, des électrons supraconducteurs. En déduire la largeur de la bande interdite E_g du supraconducteur.

(k_B, e).

Solution :

Dans l'état normal, l'expression de C comprend le terme électronique $C_e = \gamma T$ et le terme lié aux vibrations du réseau αT^3.

Dans l'état supraconducteur on doit soustraire le terme du réseau en αT^3 des valeurs mesurées de C pour extraire la seule contribution $C_{e \cdot s}$ des électrons supraconducteurs.

La figure 25 représente l'évolution de $C_{e \cdot s}$ comparée à la variation en γT de $C_{e \cdot n}$.

Comme les matériaux à bande interdite ont une chaleur spécifique qui varie en $\exp - (E_g/k_B T)$ — réf. Ex. précédent — il suffit d'évaluer graphiquement la pente de la droite $\log C_{e \cdot s} = f(T^{-1})$ pour en déduire E_g — voir encart — $E_g \approx 4,9 \cdot 10^{-4} \text{eV}$.

En fait la largeur de la bande interdite des supraconducteurs métalliques décroît quand la température croit et s'annule à $T = T_c$. Pour des raisons de simplicité, l'énoncé (inspiré de J. Giber [7]) élude cette difficulté.

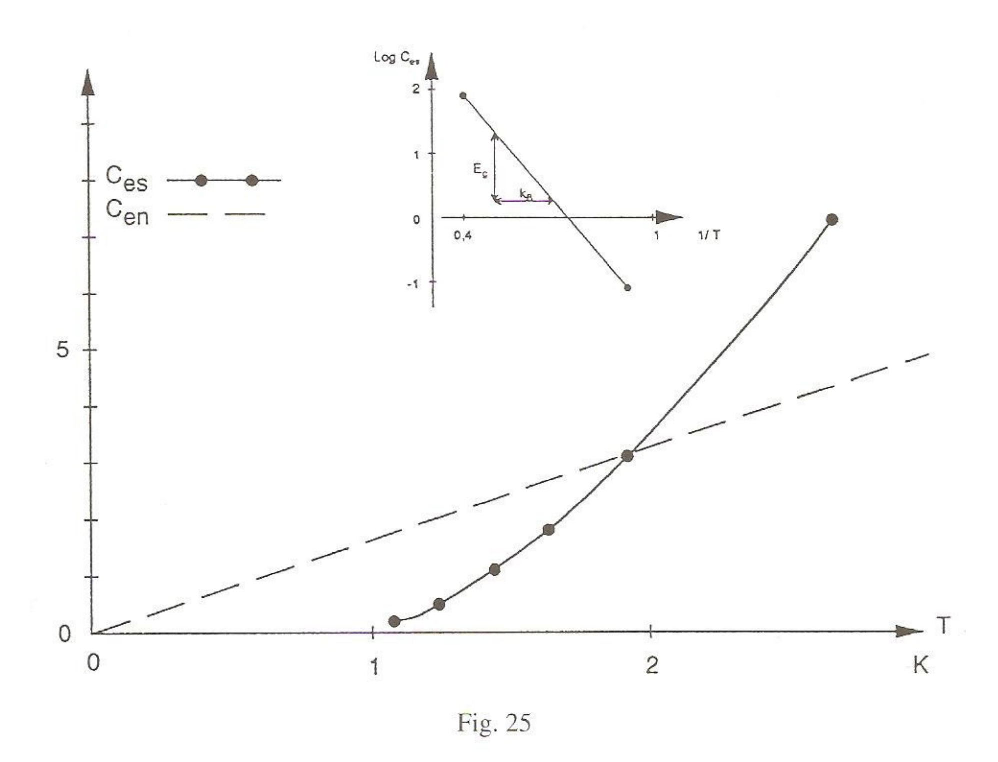


Fig. 25

• Exercice 24 : Effet Burnstein-Moss

Dans les semiconducteurs à bande interdite directe complètement dégénérés, cet effet se traduit par un accroissement de l'énergie du seuil de l'absorption optique avec le dopage « n » du matériau III V. Expliquer simplement cet effet en évaluant le niveau de remplissage ΔE de la bande de conduction en fonction de la seule densité des impuretés N_D supposées toutes ionisées et à l'aide de l'expression de la densité d'états g(E) dans la bande de conduction (à 3d et compte tenu de la pondération habituelle par la masse effective m_e^x mais en négligeant l'influence de la température).

Application numérique : Evaluer les énergies des seuils d'absorption optique et les longueurs d'onde correspondantes pour InSb avec $N_D = 10^{14} cm^{-3}$ puis $10^{17} cm^{-3}$; $m_e^x = 0,017 m_0$; $E_g = 240$ meV.

On rappelle que pour les électrons libres $g(E) = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m_0}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{E}$. et que $\frac{\hbar^2}{2m_0} = 3{,}8$ eVÅ^2.

◦ *Solution :*

Le niveau de Fermi est dans la bande de conduction et l'absorption optique débute pour $h\nu = E_g + \Delta E$ (voir fig. 26).



Néanmoins le comportement exponentiel de C_e rencontré ici est caractéristique des systèmes électroniques présentant une bande interdite et ce comportement s'oppose à la variation linéaire (en T) du gaz d'électrons libres. Un tel comportement a été mis en évidence dans les supraconducteurs métalliques à très très basse température où il constitue la signature de l'existence d'une bande interdite dans ces matériaux. Voir Ex. 23.

- **Exercice 23 : Chaleur spécifique et bande interdite des supraconducteurs métalliques**

Les mesures de chaleur spécifique d'un supraconducteur métallique donné conduisent aux résultats suivants (état supraconducteur) :

T K	2,48	1,91	1,62	1,46	1,24	1,08
C mJ/mol.K	10,33	5,01	3,03	2,1	1,14	0,65

L'application d'une induction magnétique supérieure à la valeur critique fait passer le matériau à l'état normal et l'évolution de C suit alors la loi habituelle de la forme :

$$C/T = \gamma + \alpha T^2 \text{ avec } \gamma = 1,65 \text{ et } \alpha = 0,265 .$$

Comparer graphiquement l'évolution en fonction de T de la chaleur spécifique des électrons « normaux » $C_{e \cdot n}$ à celle, $C_{e \cdot s}$, des électrons supraconducteurs. En déduire la largeur de la bande interdite E_g du supraconducteur.

(k_B, e).

Solution :

Dans l'état normal, l'expression de C comprend le terme électronique $C_e = \gamma T$ et le terme lié aux vibrations du réseau αT^3.

Dans l'état supraconducteur on doit soustraire le terme du réseau en αT^3 des valeurs mesurées de C pour extraire la seule contribution $C_{e \cdot s}$ des électrons supraconducteurs.

La figure 25 représente l'évolution de $C_{e \cdot s}$ comparée à la variation en γT de $C_{e \cdot n}$.

Comme les matériaux à bande interdite ont une chaleur spécifique qui varie en exp – $(E_g/k_B T)$ — réf. Ex. précédent — il suffit d'évaluer graphiquement la pente de la droite $\log C_{e \cdot s} = f(T^{-1})$ pour en déduire E_g — voir encart — $E_g \approx 4,9 \cdot 10^{-4} \text{eV}$.

En fait la largeur de la bande interdite des supraconducteurs métalliques décroît quand la température croit et s'annule à $T = T_c$. Pour des raisons de simplicité, l'énoncé (inspiré de J. Giber [7]) élude cette difficulté.

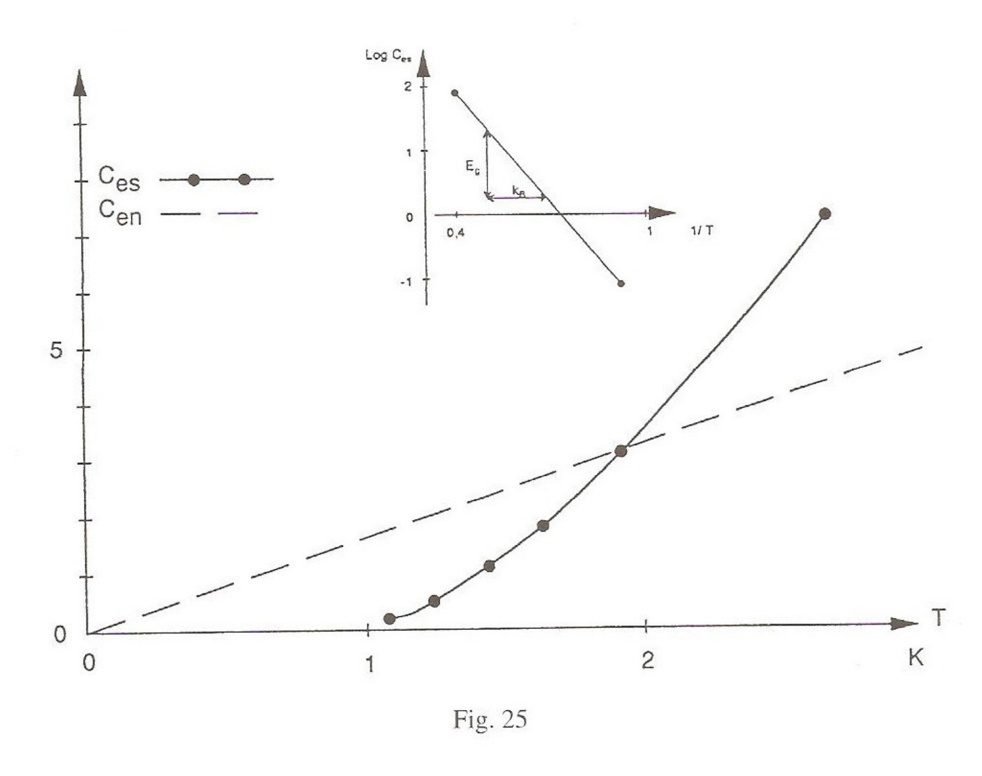


Fig. 25

• Exercice 24 : Effet Burnstein-Moss

Dans les semiconducteurs à bande interdite directe complètement dégénérés, cet effet se traduit par un accroissement de l'énergie du seuil de l'absorption optique avec le dopage « n » du matériau III V. Expliquer simplement cet effet en évaluant le niveau de remplissage ΔE de la bande de conduction en fonction de la seule densité des impuretés N_D supposées toutes ionisées et à l'aide de l'expression de la densité d'états g(E) dans la bande de conduction (à 3d et compte tenu de la pondération habituelle par la masse effective m_e^x mais en négligeant l'influence de la température).

Application numérique : Evaluer les énergies des seuils d'absorption optique et les longueurs d'onde correspondantes pour InSb avec $N_D = 10^{14}\text{cm}^{-3}$ puis 10^{17}cm^{-3} ; $m_e^x = 0,017 m_0$; $E_g = 240$ meV.

On rappelle que pour les électrons libres $g(E) = \dfrac{V}{2\pi^2}\left(\dfrac{2m_0}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{E}$. et que $\dfrac{\hbar^2}{2m_0} = 3{,}8$ eVÅ².

◦ *Solution :*

Le niveau de Fermi est dans la bande de conduction et l'absorption optique débute pour $h\nu = E_g + \Delta E$ (voir fig. 26).

Si toutes les impuretés sont ionisées on a, en considérant un volume unitaire :

$$n = N_D = \int_0^{\Delta E} g(E)\, dE = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e^x}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \int_0^{\Delta E} \sqrt{E} \cdot dE .$$

$$\Delta E = \left(\frac{\hbar^2}{2m_e^x}\right)(3\pi^2 N_D)^{2/3} .$$

$\Delta E = 0,461\,\text{meV}$ pour $N_D = 10^{14}\text{cm}^{-3}$,

mais $\Delta E = 46,1\,\text{meV}$ pour $N_D = 10^{17}\text{cm}^{-3}$.

L'absorption optique passe de $h\nu \cong 240,5$ meV à 286 meV.

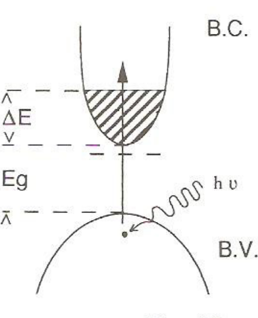


Fig. 26

Le phénomène s'observe dans l'infrarouge. La longueur d'onde d'absorption passe de $5,156\,\mu\text{m}$ ($N_D = 10^{14}\text{cm}^{-3}$) à $4,335\,\mu\text{m}$ ($N_D = 10^{17}\text{cm}^{-3}$).

Remarque: Cet effet observé en 1954 est marqué dans InSb car la bande de conduction se remplit rapidement avec le dopage compte tenu de la faible valeur de la masse effective — noter que g(E) est proportionnel à $m_e^{x3/2}$.

En outre l'énergie d'ionisation des impuretés est très faible dans ce matériau (0,7 meV) compte tenu de sa constante diélectrique élevée ($\varepsilon_r \cong 17,7$) ce qui fait que les impuretés sont effectivement quasiment toutes ionisées même à des températures assez basses.

• Exercice 25 : Bande interdite, transparence et constante diélectrique de cristaux ioniques

La largueur de la bande interdite, E_g, des composés de type $A^N B^{8-N}$ cristallisant avec la structure de NaCl (c.f.c. voir Fig. I 1e) est sensiblement donnée par la relation: $E_g = \eta_g(\hbar^2/mr_0^2)$ alors que la largeur de la bande de valence ΔE_v associée aux états de type p est : $\Delta E_v = \eta_v(\hbar^2/mr_0^2)$ dans lesquelles r_0 représente la distance entre premiers voisins (soit $r_0 = a/2$ avec a = paramètre de maille) et les coefficients η_g et η_v sont tels que : $\eta_g = 12,9 - 3,8N$; $\eta_v = 2,1 + N$ avec N=1 pour les halogénures alcalins et N=2 pour les oxydes, sulfures et seleniures de Mg, Ca, Sr ou Ba.

Pour les composés ci-dessous évaluer numériquement E_g, $\varepsilon_1(0)$ et l'énergie $\hbar\omega'_p$ à laquelle la constante diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ s'annule dans l'U.V. ainsi que l'intervalle énergétique dans lequel $\varepsilon_2(\omega)$ et la fonction perte d'énergie sont nulles.

LiF (a = 4,02Å); NaCl (5,63Å), KI (7,06Å), MgO (4,2Å), BaO (a = 5,52Å).

Pour $\varepsilon_1(0)$, il s'agit en fait d'évaluer la contribution électronique à la constante diélectrique statique en admettant dans un modèle de Lorentz simplifié que huit électrons par molécule effectuent des transitions dont l'énergie moyenne est $\hbar\overline{\omega_T} = E_g + \Delta E_v$.

Comparer $\hbar\omega'_p$ à $\hbar\omega_p$ l'énergie des oscillations de plasma d'un gaz d'électrons (8 par molécule AB) supposés libres.

Quels sont les cristaux qui, exempts d'impuretés, sont totalement transparents dans le visible. Décrire qualitativement l'influence de la température et de la pression sur la largeur de leur bande interdite.

$(\hbar^2/m \approx 7{,}6\ \text{eV}\text{Å}^2\ ;\ \varepsilon_0\ ;\ m.)$

◦ ***Solution :***

En tenant compte de $r_0 = a/2$, on peut dresser le tableau ci-dessous où les valeurs expérimentales de E_g sont aussi indiquées par comparaison.

	I-VII : $\eta_g = 9,1$; $\eta_v = 3,1$			II-VI : $\eta_g = 5,3$; $\eta_v = 4,1$	
	LiF	NaCl	KI	MgO	BaO
E_g (eV) Cal.	17	8,7	5,55	9,1	5,3
E_g (eV) Exp.	13,7	8,75	6,3	8	-
ΔE_v Cal.	5,8	3	1,9	7	4,1

L'accord entre $E_g(\text{Cal})$ et $E_g(\text{Exp})$ est satisfaisant.

Le modèle de Lorentz est de la forme $\varepsilon_1(\omega) = 1 + \dfrac{\omega_p^2}{\bar{\omega}_T^2 - \omega^2}$ — réf. Pb n°6 —, avec ici $\hbar\bar{\omega}_T = E_g + \Delta E_v$. D'autre part $\omega_p^2 = ne^2/m\varepsilon_0$ avec $n = 8 \times 4/a^3$. On obtient donc $\varepsilon_1(0) = 1 + \dfrac{\omega_p^2}{\bar{\omega}_T^2}$ alors que $\varepsilon_1(\omega) = 0$ pour $\omega_p'^2 = \omega_p^2 + \bar{\omega}_T^2$.

Les applications numériques permettent de dresser le tableau ci-dessous dans lequel les valeurs expérimentales de $\varepsilon_1(0)$ sont aussi indiquées.

	LiF	NaCl	KI	MgO	BaO
$\hbar\omega_p$ (eV)	26,2	15,7	11,2	24,5	16,3
$\varepsilon_1(0)$ Cal.	2,3	2,8	3,25	3,3	4
$\varepsilon_1(0)$ Exp*.	1,9 (9,)	2,35 (5,9)	2,7 (5,1)	3 (9,8)	-
$\hbar\omega'_p$ (eV)	32,7	18,6	13	27,5	17,9

* Comme l'énoncé le précise, l'évaluation de $\varepsilon_1(0)$ ne concerne que la contribution électronique à la valeur de la constante diélectrique statique. Les expériences citées à titre de comparaison ont été donc effectuées à des fréquences très supérieures à la fréquence de résonance des ions et correspondent donc à la mesure de $\varepsilon(\infty)$ dans la relation de LST relative aux phonons (réf. Pb III. 1.). La constante diélectrique statique vrai, mentionnée entre parenthèses, dans le tableau résulte de la somme des deux contributions : électronique et ionique. On notera enfin que $\hbar\omega'_p$ est légèrement supérieur à $\hbar\omega_p$ (voir commentaire).

Comme E_g est > 3eV, tous les matériaux étudiés sont transparents pour toute l'étendue du spectre visible ($1,5\text{eV} < h\nu < 3\text{eV}$ → voir Ex. 28). L'absence d'absorption optique dans l'intervalle énergétique allant du début du visible jusqu'au E_g, correspond à une valeur nulle de $\varepsilon_2(\omega)$ et donc de la fonction perte d'énergie, $\varepsilon_2 / (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)$ dans cet intervalle.

Etant donné la loi en r_0^{-2} gouvernant E_g, l'application d'une pression hydrostatique, rapprochant les atomes, va entraîner un accroissement de la largeur de la bande interdite alors que l'accroissement de température entraînant la dilatation thermique conduira à une décroissance de E_g.

Commentaire sur la largeur des bandes interdites.

Les expressions données dans l'énoncé ont été proposées par Pantelides (Phys. Rev. B 11, 1975, 5082) et s'appliquent aussi à certains nitrures métalliques (composés III V) cristallisant comme Na Cl. Avec $\eta_g = 2,8$, l'une d'entre elles rend aussi correctement compte de la largeur de la bande interdite de cristaux de type fluorine, CaF_2, alors qu'avec $\eta_g = 29,2$ elle permet d'évaluer E_g dans les cristaux de gaz rares (Ne, Ar, Kr, Xe).

L'étude de Pantelides est basée sur l'approximation des liaisons fortes et permet d'obtenir la structure complète des bandes de valence des 51 cristaux correspondants à l'aide simplement de deux paramètres déterminés empiriquement. L'expression de E_g ainsi obtenue précise pour ces cristaux les remarques qualitatives formulées dans l'exercice 21 pour les cristaux de type diamant (C, Si, Ge) ou de type blende (Ga As) à savoir l'élargissement de la bande interdite quand la distance entre premiers voisins décroît et quand le caractère ionique des composés croit, ce qui permet de généraliser à l'ensemble des S.C. et des isolants l'élargissement de la bande interdite en fonction de la pression exercée ou de la décroissance de la température.

Commentaire sur $\varepsilon_1(0)$.

Le choix d'une transition d'énergie moyenne tel que $\hbar\bar{\omega}_T = E_g + \Delta E_v$ proposé par l'énoncé est relativement arbitraire ce qui explique l'écart non négligeable entre valeurs calculées et mesurées de $\varepsilon_1(0)$. L'intérêt de la démarche réside dans le fait qu'elle explique qualitativement une tendance quasi générale à savoir la diminution de la constante diélectrique statique quand la largeur de la bande interdite croit, tendance que l'on retrouve dans les semiconducteurs :

C(diamant) : $E_g = 5,5\text{eV}$, $\varepsilon_1 = 5,7$; Si : $E_g = 1,12\text{eV}$, $\varepsilon_1 = 12$; Ge : $E_g = 0,7\text{eV}$, $\varepsilon_1 = 16$; PbTe : $E_g = 0,31\text{eV}$, $\varepsilon_1 = 30$.

Commentaire sur les « plasmons » dans les S.C. et les isolants.

Dans les années 1960 on s'est longuement interrogé sur le fait expérimental suivant : la fonction perte d'énergie des semiconducteurs et des isolants présente souvent un maximum à une valeur $\hbar\omega'_p$ très voisine de la valeur calculée, $\hbar\omega_p$, en supposant que tous les électrons de valence sont libres, alors qu'ils ne le sont pas. Pour le diamant, par exemple, on obtient $\hbar\omega'_p = 33\text{eV}$ et $\hbar\omega_p(\text{libre}) = 31\text{eV}$ alors que $E_g = 5,5\text{eV}$. Le modèle de Lorentz développé, ici, permet de fournir une explication simple : la fonction perte, $\varepsilon_2/(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)$, est maximale quand $\varepsilon_1(\omega) = 0$ et le zéro de ε_1 correspond sensiblement à

$$\hbar\omega'_p \approx [(\hbar\omega_p)^2 + (\hbar\bar{\omega}_T)^2]^{1/2} \approx \hbar\omega_p\left[1 + \frac{1}{2}\frac{(\hbar\bar{\omega}_T)^2}{(\hbar\omega_p)^2}\right] \text{ car } (\hbar\omega_p)^2 \gg (\hbar\bar{\omega}_T)^2 .$$

On observera que les zéros de $\varepsilon_1(\omega)$ correspondent aux fréquences propres des oscillations longitudinales (voir Pb. IV 5) et que les évolutions de ε_1 dans l'U.V. (ω_T, ω_p) et dans l'infrarouge rouge (ω_T, ω_L ; polariton) sont très semblables si on compare la figure 11 de l'exercice III et la figure 27 de l'exercice 26.

Par ailleurs l'approximation faite pour évaluer les zéros de $\varepsilon_1(\omega)$ est du même type que celle qui conduit à évaluer l'indice optique des rayons X dans la matière en considérant que les Z électrons atomiques oscillent quasiment librement et ce sont ces oscillations qui sont bien à l'origine de la diffusion cohérente des rayons X (réf. Ex. I 23, IV 30, V 27).

On signale enfin que si le modèle de Lorentz permet d'expliquer les tendances lourdes des évolutions de ε_1 et ε_2 pour des valeurs de ω élevées, l'étude détaillée de ces évolutions doit être abordée à l'aide d'une étude quantique basée sur des transitions interbandes aux points critiques de la zone de Brillouin surtout quand il s'agit d'un intervalle d'énergie situé au voisinage de l'énergie E_g . (voir Pb 6). En particulier la largeur de la bande interdite peut être mesurée en repérant la position énergétique du seuil de l'absorption optique ou du début de la fonction perte d'énergie, ce dont le modèle Lorentz ne rend pas compte.

• Exercice 26 : Dispersion de la lumière : formule de Sellmeier

Les milieux optiquement transparents dans le visible $(0,4\mu m < \lambda < 0,8\mu m)$ ont un indice optique, n, qui obéit sensiblement à la relation de Sellmeier : $n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2}$.

Montrer que cette relation peut se déduire de l'évolution de la constante diélectrique complexe telle qu'elle est décrite par un modèle de Lorentz de la forme :

$$\tilde{\varepsilon}_r = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_T^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}$$

(avec $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m\varepsilon_0}$ dans laquelle les n électrons par unité de volume effectuent une transition d'énergie moyenne $\hbar\omega_T$ et γ : constante d'amortissement).

On simplifiera au préalable l'expression de $\tilde{\varepsilon}_r$ en s'appuyant sur des justifications physiques puis on exprimera A et B en fonction de paramètres intervenant dans $\tilde{\varepsilon}$.

En prenant du recul par rapport aux résultats, décrire les causes microscopiques de la dispersion de la lumière blanche par les prismes de verre ?

Solution :

Dans le domaine spectral considéré, le milieu est transparent. Cela implique d'une part que l'absorption optique conditionnée par le coefficient d'amortissement est négligeable ($\varepsilon_2 = 0$ car $\gamma \approx 0$) et que, d'autre part, l'énergie des photons du visible est inférieure à la largeur de la bande interdite du matériau soit $\hbar\omega < E_g < \hbar\omega_T$.

D'où $\varepsilon_1 = 1 + \dfrac{\omega_p^2}{\omega_T^2\left(1 - \dfrac{\omega^2}{\omega_T^2}\right)}$ $\quad \varepsilon_1 \approx 1 + \dfrac{\omega_p^2}{\omega_T^2}\left(1 + \dfrac{\omega^2}{\omega_T^2}\right)$ au premier ordre.

Comme $n = \sqrt{\varepsilon_r}$, on obtient $A = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_T^2}$ et $B = \frac{\omega_p^2}{\omega_T^4}(2\pi c)^2$ avec $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$.

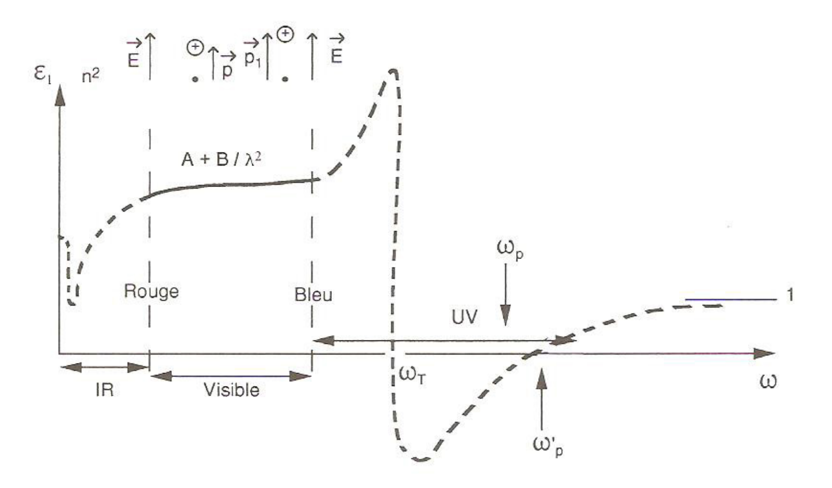


Fig. 27

L'évolution de ε_1 dans un intervalle spectral allant de l'infra-rouge à l'U.V. est représentée sur la Fig. 27.

Dans le visible cette évolution est conditionnée par la proximité de la résonance qui se situe dans l'U.V. (à $\omega = \omega_T$). Physiquement, quand on passe du rouge au bleu, le moment dipolaire, $\vec{p} = -e\vec{x}$, induit par le champ électrique de l'onde et associé à la polarisation de chaque atome va croître car x croît au fur et à mesure que l'on s'approche de cette résonance (voir encart). $\vec{P} = N\vec{p}$ et $\vec{P} = \varepsilon_0\chi\vec{E} = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)\vec{E}$, l'accroissement microscopique de $\vec{p}$ explique l'accroissement macroscopique de ε_r et donc de n, ce qui conduit à un indice n légèrement supérieur pour le bleu que pour le rouge et donc à la décomposition de la lumière blanche par les prismes transparents.

Il est évident que pour exprimer $\tilde{\varepsilon}$ de façon plus rigoureuse que ne le permet le modèle de Lorentz utilisé ici, une sommation plus précise de toutes les transitions électroniques possibles pondérées par les forces d'oscillateur correspondantes serait nécessaire. Cette démarche compliquerait les résultats intermédiaires sans changer profondément la description physique du mécanisme.

• Exercice 27 : Retour sur l'indice optique des rayons X et leur coefficient d'absorption

Soit un élément éclairé par un faisceau de rayons X monochromatiques de pulsation ω. Les différents niveaux électroniques (1s, 2s et 2p, etc.) d'un atome de cet élément sont caractérisés par leur énergie de liaison $\hbar\omega_{jT}$ et leur population en électrons par z_j, de telle manière que la constante diélectrique complexe de ce matériau peut être décrite par une expression de la forme :

$$\tilde{\varepsilon}_r = 1 + \sum_j \frac{\omega_{jp}^2}{\omega_{jT}^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega}$$

avec $\omega_{jp}^2 = N(at)\, z_j \dfrac{e^2}{m\varepsilon_0}$; N(at.) : densité atomique) et γ_j = constante d'amortissement.

1°) En considérant le cas du sodium métallique (Z = 11) irradié par des rayons X tels que $\hbar\omega = \hbar\nu = 10\text{keV}$ (cf. Ex. IV 30) montrer que l'expression proposée s'identifie sensiblement à celle obtenue en considérant que tous les électrons y compris les électrons atomiques semblent se comporter librement dès lors que $(\hbar\omega)^2 \gg (\hbar\omega_{jT})^2, (\hbar\omega_{jp})^2$.

En négligeant les γ_j (car $\gamma_j \ll \omega_{jT}$), on mettra ε_1 sous la forme $\varepsilon_1 = 1 - \Delta\varepsilon_1$, on évaluera numériquement $\Delta\varepsilon_1$ en supposant les électrons atomiques libres puis on estimera l'erreur introduite par une telle simplification.

Na : $\hbar\omega_{1T}(1s) = 1070\text{eV}$, $\hbar\omega_{2T}(2s + 2p) \approx 50\text{eV}$, $\hbar\omega_{3T}$ (e^- cond.) = 0

$\hbar\omega_{p0} = 6\text{eV}$ avec $\omega_{p0}^2 = N(at) \cdot \dfrac{e^2}{m\varepsilon_0}$.

2°) Donner, en fonction de $\Delta\varepsilon_1$ et ε_2, les expressions de l'indice complexe $\tilde{N} = n - ik$, du coefficient d'atténuation en amplitude α, puis du coefficient d'atténuation en intensité μ.

3°) On se propose de corréler les facteurs régissant la diffusion des rayons X à ceux qui conditionnent leur propagation.

Pouvez-vous exprimer $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ puis μ en fonction de la somme $\sum f_j$, des facteurs de diffusion électronique des atomes considérés. On rappelle que le facteur de diffusion anomale $\tilde{f}$ d'un électron lié est tel que (voir Ex. I 23) : $\bar{f} = \dfrac{\omega^2}{(\omega^2 - \omega_T^2) - i\gamma\omega}$, ce qui permet de ramener l'étude d'un électron lié à celle d'un électron libre.

Solution :

1°) La simplification proposée (et effectuée en IV. 30) consiste à identifier l'expression :

$$1 + \frac{z_1 (\hbar\omega_{0p})^2}{(\hbar\omega_{1T})^2 - (\hbar\omega)^2} + \frac{z_2 (\hbar\omega_{0p})^2}{(\hbar\omega_{2T})^2 - (\hbar\omega)^2} - \frac{z_3 (\hbar\omega_{0p})^2}{(\hbar\omega)^2} \quad \text{à} \quad 1 - \frac{Z (\hbar\omega_{0p})^2}{(\hbar\omega)^2},$$

avec $z_1 = 2$ (1s) ; $z_2 = 8$ (2s + 2p) et $z_3 = 1$ (3s = e conduction).

En tenant compte de $(\hbar\omega)^2 \gg (\hbar\omega_{jT})^2$, on constate que l'erreur commise affectera essentiellement le terme en $\hbar\omega_{1T}$ relatif aux électrons 1s les plus liés. Elle sera de l'ordre de $z_1 (\hbar\omega_{0p})^2 \dfrac{(\hbar\omega_{1T})^2}{(\hbar\omega)^4}$ soit $0,8 \cdot 10^{-8}$ pour une valeur de ε_1 telle que $\varepsilon_1 \approx 1 - 0,4 \cdot 10^{-5}$.

2°) $\tilde{N} = n - ik = \sqrt{\varepsilon_1 - i\varepsilon_2}$ soit $n \approx 1 - \left(\dfrac{\Delta\varepsilon_1}{2}\right)$ et $k \approx \dfrac{\varepsilon_2}{2}$

$$E = E_0 \exp i\omega\left(t - \tilde{N}\frac{z}{c}\right) \text{ avec } \tilde{N} = \frac{c}{\tilde{v}}$$

$$E = E_0 \exp -\alpha z \cdot \exp i\omega\left(t - n\frac{z}{c}\right) \qquad \text{avec} \quad \alpha = \omega\frac{k}{c} = \omega\frac{\varepsilon_2}{2c} .$$

$$I = I_0 \exp -\mu z \text{ avec } \mu = 2\alpha = \omega\frac{\varepsilon_2}{c}.$$

3°) $\tilde{\varepsilon}_r = 1 - \sum_j \tilde{f}_j \dfrac{\omega_{jp}^2}{\omega_2} \to \tilde{f}_j = f_{1j} + if_{2j}$ avec f_{1j} et $f_{2j} > 0$

$\tilde{\varepsilon}_r = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ avec $\varepsilon_1, \varepsilon_2 > 0$. (Voir note Ex. IV 29).

Soit $\mu = \sum_j \dfrac{f_{2j}}{c} \cdot \dfrac{\omega^2}{\omega}{}_{jp}$

- **Exercice 28 : Absorption optique et couleurs des semiconducteurs et des isolants**

On considère un semiconducteur à bande interdite directe $E_g \cong 2,3eV$ (GaP par exemple).

a) Quelle est sa couleur quand, pur, il est observé par transmission?

b) Même question pour le rutile; TiO_2 ($E_g \approx 3eV$); ZnS ($E_g \approx 3,6eV$) et CdS ($E_g = 2,5$ eV).

c) En supposant que GaP a un niveau d'impureté donneur situé 0,7 eV au-dessus de la bande de valence, quelle est sa nouvelle couleur par transmission ?

d) Pouvez-vous généraliser les résultats ci-dessus et expliquer pourquoi la plupart des oxydes et des halogénures alcalins sont transparents quand ils sont purs.

(h)

◦ ***Solution :***

a) et b). En négligeant la création éventuelle d'excitons (cf. Ex. 20) les photons, $h\nu$, ne peuvent être absorbés par les électrons de la bande de valence que si l'énergie ainsi capturée permet à ces électrons de passer dans la bande de conduction.

Le spectre visible $4000Å \leq \lambda \leq 8000$ Å soit 3 eV$\geq h\nu \geq 1,5$eV ne subira aucune absorption dans les matériaux purs tels que $E_g \geq 3$eV. Ils seront donc transparents ($Ti0_2$, ZnS).

GaP va absorber le vert, le bleu et le violet (voir fig. 29), il laissera passer le jaune, l'orange et le rouge, il sera orange par transmission.

CdS laisse en outre passer le vert, sa couleur tirera sur le jaune par transmission.

c) Si le matériau contient un niveau d'impuretés « n », les transitions entre ce niveau et la bande de valence vont se produire provoquant l'absorption sélective des photons $h\nu = E_g - E_D$. Dans le cas de GaP, le rouge sera désormais absorbé en grande partie modifiant vers le jaune sa couleur par transmission.

d) La largeur de la bande interdite reflète l'énergie de liaison des électrons de valence. Cette largeur sera d'autant plus grande que les électrons seront liés. Sans connaître la valeur exacte de la largeur de bande interdite (mais en s'aidant éventuellement du commentaire des Ex. V 21 et 25), on s'attend à ce que les oxydes (Al_20_3, BeO, MgO) et les halogénures alcalins (LiF, NaCl) aient des bandes interdites supérieures à 3 eV. Ils seront transparents (incolores) s'ils sont purs et ils seront isolants (puisque $E_g \geq 3$eV).

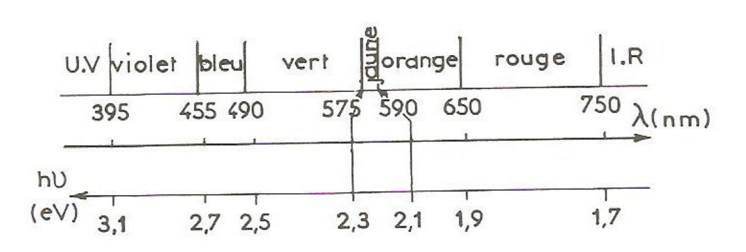


Fig. 29

Commentaires sur la couleur des isolants et des semiconducteurs

Les isolants électriques $(E_g > 3eV)$, s'ils sont purs, sont transparents pour toutes les radiations du spectre visible mais inéluctablement ils absorbent les photons du spectre ultra violet dès que $h\nu \approx E_g$. En vertu de la règle sur la valeur de E_g développée en V. 21 et 25 — commentaire —, celui qui présente la plus large bande interdite est LiF ($E_g \approx 12eV$), si on exclut le cas spécifique des gaz rares solidifiés (E_g (Ne) $\approx$ 18 eV). Cela implique que l'on ne pourra construire des lentilles transparentes pour l'optique des UV en deçà de $\lambda \approx 100$ nm. Si pour des raisons de commodité évidente on utilisera le quartz pour l'UV proche on devra avoir recours au LiF pour l'UV lointain (jusqu'à la limite mentionnée ci-dessus) et on opèrera sous vide pour limiter l'absorption par les molécules de gaz.

Pour les semiconducteurs, leur couleur par réflexion sera complémentaire de celle observée par transmission dans la mesure où les longueurs d'onde absorbées seront le plus efficacement réfléchies et rediffusées (voir par exemple Pb V n°6 Q. 1bβ — R croît avec ε_2 qui lui même débute à $h\nu = E_g$). Sauf exception ils apparaîtront donc plus bleutés par réflexion.

La présence d'impuretés modifie la couleur des isolants puisque le processus d'absorption (entre niveaux d'impuretés et BC ou BV) peut se situer dans le visible. C'est ce qui explique la couleur des pierres précieuses (rubis, saphir, émeraude, ...) qui sont des oxydes métalliques initialement transparents mais dopés accidentellement ou volontairement avec des impuretés métalliques (par exemple le rubis est du corindon — variété de Al_2O_3 — dopé au chrome).

Commentaires sur les transitions directes et indirectes

Dans le détail les mécanismes d'absorption optique diffèrent selon que les transitions sont directes ou indirectes.

Si la bande interdite est directe (voir Fig. 30a), le coefficient d'absorption μ est de la forme (au voisinage du seuil d'absorption):

$$\mu \propto (h\nu - E_{gd})^{1/2}$$

— un résultat quantique que l'on peut aussi déduire de $\mu = (\omega/c)\sqrt{2\varepsilon_2}$ (Problème 6 Q1bβ) avec $\varepsilon_2 \propto 1/\omega$ (Q2b avec $\omega \approx \omega_T$) —.

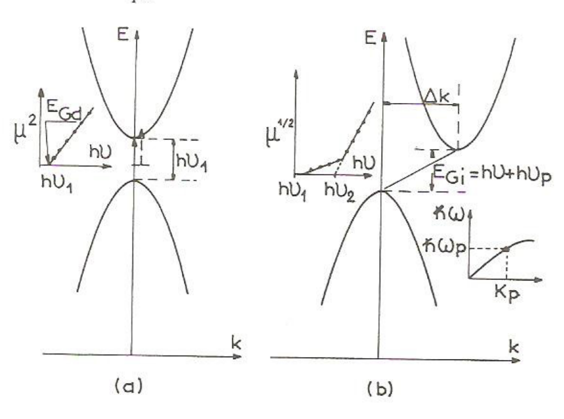


Fig. 30

Par contre si la bande interdite est indirecte, il est nécessaire de faire intervenir les phonons (création ou absorption) pour assurer la conservation du vecteur d'onde :

$$\hbar k_i + \hbar(2\pi/\lambda) \pm \hbar k_p = \hbar k_f \quad ; \qquad E_f = E_i + h\nu + h\nu_p \,.$$

Par rapport aux transitions directes, la conservation de l'énergie n'est pas sensiblement modifiée car $h\nu_p$ (phonons) ≤ quelques meV, par contre le changement d'impulsion $\Delta k \approx k_p$ est essentiellement dû aux phonons, ce qui modifie l'allure de μ au voisinage du seuil d'absorption: $\mu^{1/2}$ présentera 2 parties linéaires (Fig. 30b), au lieu d'avoir μ^2 linéaire — transition directe.

• Exercice 29 : Propriétés optoélectroniques des semiconducteurs III-V

En vue de la réalisation de dispositifs optoélectroniques émissifs (D.E.L. et Lasers), les contraintes imposées au matériau actif sont les suivantes:

a) Sa bande interdite, E_g, doit être directe et la valeur de E_g ajustée exactement à la longueur d'onde d'émission.

b) Le matériau actif doit être entouré (sandwich) par un matériau adjacent (substrat), ayant une bande interdite, E'_g supérieure à E_g.

c) Le matériau actif et le substrat, tous deux monocristallins, doivent avoir un paramètre de maille « a » (arête de c.f.c) aussi proche que possible l'un de l'autre.

En conséquence si le substrat peut être un composé binaire A'B' simple de la famille des III-V, (III: Al, Ga, In; V: As, P, Sb) on doit souvent avoir recours à des composés ternaires du type $A_X^{(1)}$, $A_{1-X}^{(2)} B^{(1)}$ ou $A^{(1)} B_y^{(1)} B_{1-y}^{(2)}$ ($0 \le x, y \le 1$) pour réaliser le matériau actif.

A l'aide du tableau représentant la largeur de bande interdite des composés III-V en fonction de leur paramètre de maille « a » (tableau situé en fin de résumé de cours V), expliciter la composition ($A^{(1)}$, $A^{(2)}$, $B^{(1)}$, $B^{(2)}$, x, y?) du matériau actif et du substrat nécessaires aux deux réalisations suivantes :

1°) Un dispositif laser émettant dans le visible à λ = 7500 Å.

2°) Un dispositif actif dans l'infra-rouge à λ = 1,6 µm (minimum d'absorption des fibres optiques).

Préciser dans chaque cas la valeur « a » du paramètre cristallin.

3°) Quelle est la longueur d'onde d'émission du matériau quaternaire actif $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ avec x = 0,29 et y = 0,63?.

N.B.: Dans le passage $A^{(1)}B \rightarrow A_{1-x}^{(1)}A_x^{(2)}B \rightarrow A^{(2)}B$ on supposera que la bande interdite et le paramètre cristallin (Loi de Vegard) varient linéairement avec x.

◦ *Solution :*

Il suffit dans chaque cas de tracer sur le diagramme une droite horizontale dont l'ordonnée correspond à $E_g = hc/\lambda$ (contrainte a) et de repérer les intersections de cette droite avec les courbes reliant les différents semiconducteurs entre eux. Pour chaque intersection les contraintes b et c imposent de rechercher s'il existe, à l'aplomb et directement au dessus de l'intersection, un semi conducteur III-V pouvant servir de matériau adjacent au matériau actif.

1°) $\lambda = 7500$ Å $\rightarrow E_g \approx 1{,}65$eV. La première intersection satisfaisante concerne la droite reliant AlAs à GaAs, le substrat étant en AlAs.

Le composé actif obéira à la formule $Al_xGa_{1-x}As$ avec x tel que :

$$x\,E_g(AlAs) + (1-x)\,E_g(GaAs) = 1,65eV \quad \text{soit} \quad x \approx 0,30$$

alors que la maille cristalline obéit à (Loi de Vegard) :

$$x\,a(AlAs) + (1-x)\,a(GaAs) = a\,(Al_xGa_{1-x}As) \text{ soit} = 5{,}64 \text{ Å}$$

Pour plus de précision on prendra les valeurs tabulées en [2].

2°) $\lambda = 1,6\mu m \rightarrow E_g = 0,775eV$. La première intersection satisfaisante concerne la droite reliant GaAs à InAs en dessous de InP. Le substrat sera en InP (a_0 = 5,87 Å; E_g = 1,27 eV). Le composé actif obéira à $Ga_{1-x}In_xAs$ avec x = 0,61 et a = 5,90 Å (en réalité le composant effectivement utilisé est $Ga_{0,47}In_{0,53}As$ et il a un paramètre de maille plus proche de a (InP)).

3°) a, E_g = x [y (GaAs) + (1-y) (GaP)] + (1-x) [y (InAs) + (1-y) (InP)]

E_g = 0,997 eV; $\lambda = 1,243\mu m$.

Ce matériau est effectivement utilisé dans l'infra rouge ($1,3\mu m$) sur substrat d'InP.

Commentaires sur les propriétés optoélectroniques des III-V

a) La bande interdite doit être directe pour que les transitions électroniques ($BC \rightarrow BV$) soient verticales ($k_i = k_f + k\,(photon) \approx k_f$).

Si le minimum de BC (dans l'espace des k) ne correspond pas au maximum de BV, les transitions correspondantes seront obliques et la conservation de k privilégiera les transitions non radiatives (du type émission Auger : voir Pb IV 4 et commentaires).

Dans le cas des bandes interdites directes, le nombre de photons émis sera proportionnel au produit de convolution de la densité des électrons peuplant le bas de la bande de conduction (soit $g_{BC}(E) \cdot f_e(E)$) par la densité des trous en haut de la bande de valence (soit $g_{BV}(E) \cdot f_t(E)$ avec $f_t(E) = 1 - f_e(E)$ et f_e (E): F.D).

b) Le matériau adjacent (substrat) doit avoir une bande interdite plus grande que celle du matériau actif afin que les électrons fournis par les impuretés « n » du substrat soient piégées dans le puits de potentiel du matériau actif (injection de porteurs: voir Pb V 10 pour les états électroniques dans les puits quantiques et le schéma des bandes).

c) La cristallisation du matériau adjacent et du matériau actif doit se faire en continu pour éviter des problèmes d'interfaces. Cette épitaxie (voir Pb I 4) ne peut s'effectuer correctement que si le désaccord des paramètres de maille, a, n'est pas très important sinon les contraintes créées relaxent sous forme de dislocations (voir Pb II 5).

L'ensemble de ces technologies délicates est bien maîtrisé et on comprend la nécessité de caractériser les matériaux ainsi réalisés à chaque étape (voir Pb I 9 et 10 par exemple).

• Exercice 30 : Diode Gunn

On considère un parallélépipède rectangle — de longueur c et de section carré a^2 — en arséniure de gallium (GaAs) qui comporte une concentration excédentaire N d'atomes d'arsenic, tous ionisés à la température ambiante.

a) Quand la tension U_0 appliquée aux extrémités du barreau est faible, la conductibilité électrique σ est assurée par un seul type d'électrons (légers) de masse m_ℓ = 0,07m et de mobilité $\mu_\ell \approx 7500\,\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Préciser les expressions littérales puis les valeurs numériques de σ et de la résistance R_b du barreau en tenant compte des données suivantes: N = 10^{14} cm^{-3}, a = 1 mm, c = 10^{-2}cm.

b) Les électrons légers sont situés au bas de la bande de conduction qui présente (voir fig. 31) un deuxième minimum correspondant à des électrons lourds dont la masse effective est sensiblement égale à celle des électrons libres et ces électrons lourds participent à la conductivité.

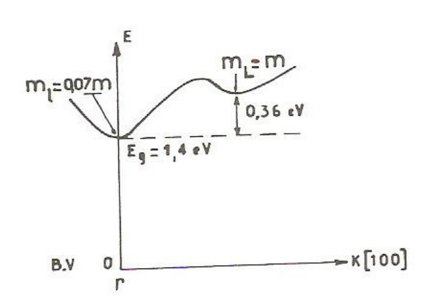


Fig. 31 : Bande de conduction de GaAs

Donner l'expression de σ en fonction de μ_ℓ et des densités n_ℓ et n_L des porteurs de charges (électrons légers et électrons lourds) en supposant que le temps de relaxation τ est le même pour ces 2 types de porteurs.

c) On admet que la densité n_L des électrons lourds croit proportionnellement au champ électrique appliqué E suivant la loi $n_L = N\dfrac{E}{E_0}$ et que cet accroissement s'effectue au détriment de la densité n_ℓ des électrons légers jusqu'à ce que ceux-ci aient complétement disparu (pour $E = E_0$), donc $n_L + n_\ell = N$.

Donner l'expression de σ, $\vec{j}$ (densité de courant) et $\vec{v}$ (vitesse moyenne d'entrainement des électrons) pour $E < E_0$ puis $E > E_0$. Préciser la valeur E_M de E pour laquelle j est maximum dans l'intervalle $0 < E < E_0$.

d) Représenter les courbes caractéristiques v = f (E) et I = f (U_0) en précisant les valeurs numériques de v et I aux points remarquables M et C ($E = E_M$ en M et $E = E_0$ en C) avec E_0 = 6 kV/cm.

e) On alimente le barreau en courant continu en l'insérant en série dans un circuit comprenant une résistance R et une f.e.m. e_0. A l'aide d'une construction graphique, déterminer la valeur maximale à donner à e_0 pour que le seul point de fonctionnement de la diode Gunn corresponde au champ électrique moyen $(E_M + E_0)/2$. Quelle est alors la valeur de R ?

f) En fait, dans cette dernière hypothèse, le champ électrique et la distribution des charges ne sont plus uniformes dans la diode : un domaine formé d'une densité de charges élevée se forme au pôle –, se propage dans le cristal avec la vitesse d'entrainement v et dès qu'il atteint le pôle + il est remplacé instantanément par un autre domaine (apparaissant au pôle –).

Quelle est la fréquence des impulsions ainsi créées ?

Solution :

a) $\sigma = Ne\mu_\ell = 0{,}12\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; $R_b = \dfrac{1}{\sigma}\dfrac{c}{a^2} = 8{,}3\Omega$.

b) $\mu_\ell = \dfrac{e\tau}{m_\ell}$, $\mu_L = \dfrac{e\tau}{m_L}$; $\sigma = e(n_L\mu_L + n_\ell\mu_\ell) = e\mu_\ell\left(n_\ell + n_L\dfrac{m_\ell}{m_L}\right)$ et $n_\ell + n_L = N$.

c) $E < E_0 : n_L = N\frac{E}{E_0}$; $n_\ell = N\left(1 - \frac{E}{E_0}\right)$; $\sigma = Ne\mu_\ell\left(\frac{E}{E_0} \cdot \frac{m_\ell}{m_L} + 1 - \frac{E}{E_0}\right)$.

$$j = Ne\mu_\ell\left[\left(\frac{m_\ell}{m_L} - 1\right)\frac{E}{E_0} + 1\right]E \; ; \; v = \frac{j}{Ne} = \mu_\ell E\left(\frac{E}{E_0} \cdot \frac{m_\ell}{m_L} + 1 - \frac{E}{E_0}\right);$$

$$\frac{dj}{dE} = 0 \text{ pour } E_M = \frac{E_0}{2}\frac{m_\ell}{m_L - m_\ell}.$$

$E > E_0 : n_\ell = 0 ; n_L = N ; \sigma = Ne\mu_\ell\frac{m_\ell}{m_L} ; j = Ne\mu_\ell \cdot \frac{m_\ell}{m_L}E ; v = \mu_\ell\frac{m_\ell}{m_L}E$.

d) Quand $E = E_M : j_M = \frac{Ne\mu_\ell}{2} \cdot \frac{m_\ell}{m_L - m_\ell}E_0 \approx 360 A/cm^2$, $I_M = 3,6 A$,

$$v_M = \frac{j}{Ne} = 2,25 \cdot 10^7 cm/sec.$$

Quand $E = E_0 : j_C = Ne\mu_\ell \cdot \frac{m_\ell}{m_L}E_0 = 50 A/cm^2$, $I_C = 0,5 A$,

$$v_C = 0,315 \cdot 10^7 cm/sec.$$

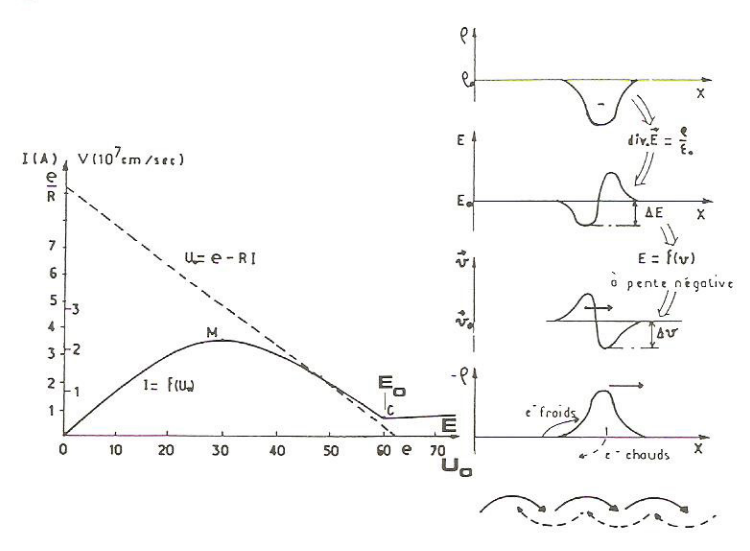


Fig. 32 et Fig. 33

e) Le point de fonctionnement correspond à la résolution du système formé par : $U_0 = e - RI$ (1) (loi d'Ohm dans le circuit) et par : $I = f(U_0)$ (2) (caractéristique de la diode).

Connaissant l'expression analytique de (2) on pourrait résoudre algébriquement ce système, mais l'énoncé suggère plutôt d'utiliser une méthode graphique (couramment employée en électronique quand on ne dispose que du relevé graphique des caractéristiques).

On obtient ainsi cf. figure 32: $e \approx 61$ volts, $R \approx 6,7\Omega$.

f) La périodicité des impulsions T est telle que $T = \frac{c}{v}$ d'où $f = \frac{v}{c} = \frac{1,56 \cdot 10^{7}}{10^{-2}} \cong 1,6$ GHz.

Note sur les diodes Gunn

Dans les semiconducteurs partiellement ioniques tels que GaAs, InP, dont la densité électronique N est telle que $N \cdot c \approx 10^{12} cm^{-2}$, l'application d'un champ électrique intense provoque l'apparition d'impulsions dont la fréquence comprise entre 1 et 10 GHz est inversement proportionnelle à la longueur c du barreau.

La figure 33 schématise le mécanisme de propagation d'un domaine de forte concentration électronique le long du barreau (domaine générateur d'une impulsion). Les électrons chauds (et lourds) situés dans le front de l'onde seront abandonnés par l'impulsion qui va plus vite qu'eux mais cette impulsion sera rattrapée par les électrons froids et légers laissés derrière elle.

Ces diodes servent de générateurs H.F. pour les radars équipant les avions de tourisme (ainsi que les radars routiers) : leur faible poids (et leur prix de revient peu élevé) leur permet de remplacer avantageusement les dispositifs (alarme, fermeture de porte) utilisant l'effet photo-électronique.

Dans le mode L S A (Limited Space Charge Accumulation) les domaines n'ont pas le temps de se former et l'amplification des ondes électro-magnétiques est assurée par le fait que la vitesse des porteurs de charges décroit quand le champ électrique croit, ils transfèrent donc l'énergie du champ électrique continu vers le champ hyperfréquence.

PROBLÈMES

• Problème n°1 : Modèle de Krönig et Penney. Potentiel en créneaux dans un réseau unidimensionnel

Afin d'établir l'existence de bandes d'énergie alternativement permises et interdites qui apparaissent quand les électrons sont soumis à un potentiel périodique, nous nous proposons d'étudier le comportement d'un électron soumis au potentiel en créneaux créé par des N ions équidistants de « a » dans un réseau unidimensionnel.

L'énergie potentielle V(x), représentée sur la fig. 34, prend, dans l'intervalle de la période $-b \leq x \leq c$, les valeurs successives suivantes : Région I $(0 \leq x \leq c)$, $V(x) = 0$; région II $(-b \leq x \leq 0)$ $V(x) = V_0$ avec $a = b + c$.

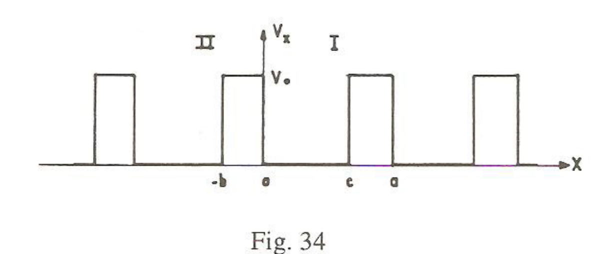


Fig. 34

1°) Donner les solutions de l'équation de Schrödinger dans la région I puis dans la région II (on appelera A, B, C et D les constantes d'intégration).

2°) Quand un électron (théorème de Bloch) est soumis à un potentiel périodique, sa fonction d'onde obéissant aux conditions cycliques $\psi(x) = \psi(x + Na)$, peut être mise sous la forme d'une onde (de Bloch) :

$$\psi(x) = u_k(x) \cdot e^{ikx} \text{ avec } u(x) = u(x + a), \text{ (a étant la période).}$$

Donner en fonction de C et D l'expression de la fonction d'onde dans la région III $(c \leq x \leq a)$ et préciser la séquence des valeurs discrètes que peut prendre le vecteur d'onde k.

3°) On détermine les constantes d'intégration A, B, C, D, en écrivant la continuité des fonctions d'ondes et de leur dérivée première en $x = 0$ et $x = c$. Montrer que le système d'équations ainsi obtenu ne possède une solution non triviale que si l'égalité :

$$\cos ka = \cos \alpha c \cdot \cos \beta b - \frac{\alpha^2 + \beta^2}{2\alpha\beta} \sin \alpha c \cdot \sin \beta b$$

— avec $\alpha = \dfrac{(2mE)^{1/2}}{\hbar}$, $\beta = \dfrac{[2m(E - V_0)]^{1/2}}{\hbar}$ — est satisfaite.

4°) Vérifier que quand l'énergie potentielle est partout nulle, on retrouve la relation $E = f(k)$ des électrons libres.

5°) On se place désormais dans l'hypothèse où les inégalités suivantes sont satisfaites :

$qb \ll 1$ (avec $iq = \beta$) ; $E < V_0$.

Montrer que la condition établie à la question 3° se réduit à la forme

$$\cos ka = P\frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a . \qquad \text{Expliciter P.}$$

Représenter graphiquement l'évolution, en fonction de αa, du 2° membre de l'égalité avec $P = \frac{3\pi}{2}$. En déduire l'existence de bandes d'énergie alternativement permises et interdites. Combien d'états électroniques peut contenir chacune des bandes autorisées ? Remarque.

Que devient le spectre d'énergie quand P tend vers l'infini. Remarque.

6°) *Application numérique*. En opérant par approches successives, évaluer la largeur énergétique de la première bande autorisée et de la bande interdite qui la suit avec $P = \frac{3\pi}{2}$ et a = 3 Å.

7°) Donner l'expression littérale puis la valeur numérique de la masse effective m* des particules situées au sommet de la première bande autorisée :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} .$$

(e, m, $\hbar$).

Solution :

1°) $\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi$ soit $\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0$

région I : V = 0 ; $\psi_I = A\exp(i\alpha x) + B\exp(-i\alpha x)$ avec $\alpha = \frac{(2mE)^{1/2}}{\hbar}$.

région II : $V = V_0$; $\psi_{II} = C\exp(i\beta x) + D\exp(-i\beta x)$ avec $\beta = \frac{[2m(E - V_0)]^{1/2}}{\hbar}$

— β est réel si $E > V_0$, β est imaginaire pur si $E < V_0$ —.

2°) La fonction d'onde dans la région III se déduit de celle obtenue dans la région II par une translation de « a » :

$$\psi_{III}(x) = \psi_{II}(x + a) = u(x)e^{ik(x+a)} = \psi_{II}(x)e^{ika} = e^{ika}[C\exp(i\beta x) + D\exp(-i\beta x)] .$$

Les conditions cycliques entrainent $\psi(x + Na) = \psi(x)$ soit exp (ikNa) = 1 d'où $k = \frac{2\pi n}{Na}$ — n étant un entier positif ou négatif —.

Comme pour les phonons (R.de C. III) ou les électrons libres (R. de C. IV) les états électroniques sont caractérisés par un vecteur d'onde k dont le pas de variation, discret, vaut $\frac{2\pi}{L} = \frac{2\pi}{Na}$ (conditions cycliques).

3°) $$\psi_I(x=0) = \psi_{II}(x=0) \Rightarrow A+B = C+D$$

$$\psi_I'(x=0) = \psi_{II}'(x=0) \Rightarrow \alpha(A-B) = \beta(C-D)$$

$$\psi_I(x=c) = \psi_{III}(x=c) \Rightarrow A\exp(i\alpha c) + B\exp(-i\alpha c)$$
$$= \exp ika\,[C\exp(i\beta c) + D\exp(-i\beta c)]$$

$$\psi_I'(x=c) = \psi_{III}'(x=c) \Rightarrow \alpha[A\exp(i\alpha c) - B\exp(-i\alpha c)]$$
$$= \beta\exp ika\,[C\exp(i\beta c) - D\exp(-i\beta c)]\,.$$

Cet ensemble d'aquations linéaires et homogènes ne possède une solution non triviale que si le déterminant des coefficients s'annule, soit

$$\cos ka = \cos\alpha c\cdot\cos\beta b - \frac{\alpha^2+\beta^2}{2\alpha\beta}\sin\alpha c\cdot\sin\beta b\,.$$

4°) Quand $V_0 = 0$ et $b = 0$: $c = a$ et $\cos ka = \cos\alpha a$ d'où : $k = \frac{(2mE)^{1/2}}{\hbar}$ soit $E = \frac{\hbar^2k^2}{2m}$ (cf. courbe en pointillé de la fig. 36).

5°) Si $E < V_0$, β est imaginaire pur : $\beta = iq$; l'égalité (3°) devient

$$\cos ka = \cos\alpha c\cdot \mathrm{ch}\ qb + \frac{q^2-\alpha^2}{2q\alpha}\sin\alpha c\cdot \mathrm{sh}\ qb\,.$$

Les bandes interdites sont déterminées par la double inégalité :

$$-1 \le \cos\alpha c\cdot \mathrm{ch}\ qb + \frac{q^2-\alpha^2}{2q\alpha}\cdot\sin\alpha c\cdot \mathrm{sh}\ qb \le 1\,.$$

Dans le cas où $qb \approx \varepsilon$ ($\mathrm{ch}\ qb \approx 1 ; \mathrm{sh}\ qb \approx qb$), l'égalité 3 prend la forme:

$$\cos ka = \cos\alpha a + \frac{mV_0}{\hbar^2\alpha}\cdot b\cdot\sin\alpha a = \cos\alpha a + P\cdot\frac{\sin\alpha a}{\alpha a}$$

avec $P = abmV_0/\hbar^2$.

Cette équation transcendante doit avoir une solution pour α afin que les fonctions d'onde de la forme ψ_I existent.

La figure 35 représente l'évolution de $P\frac{\sin\alpha a}{\alpha a} + \cos\alpha a$ en fonction de αa pour $P = \frac{3\pi}{2}$. Comme le terme cosinus du premier membre ne peut prendre que des valeurs comprises entre +1 et −1, seules seront permises les valeurs de αa pour lesquels le second membre de l'égalité se trouve dans cet intervalle. Ces intervalles permis de αa, dessinés en traits épais sur la figure 35 correspondent aux bandes permises de l'énergie E (d'après la relation $\alpha = \frac{(2mE)^{1/2}}{\hbar}$) et leurs limites correspondent aux valeurs de k égales à $\frac{n\pi}{a}$. La variation de E en fonction de k est représentée sur la figure 36.

A l'intérieur d'une bande autorisée, cos ka varie entre –1 et +1 soit $-\pi \leq ka \leq \pi$ ou bien $-\frac{N}{2} \leq n \leq \frac{N}{2}$ (cf. question 2). Si N est le nombre de motifs du cristal, il y aura N valeurs discrètes du vecteur d'onde par bande soit la possibilité de remplir la première bande avec 2 électrons (↑ et ↓) par motif.

Si P tend vers l'infini, $\sin \alpha a \to 0$ et $\alpha a = \frac{(2mE)^{1/2}}{\hbar} \cdot a = n\pi$:

Le spectre des énergies devient discret, les valeurs propres sont celles d'un électron enfermé dans un segment de côté « a » (voir l'ordonnée de la figure 36 qui précise la succession de ces valeurs discrètes $E = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$)

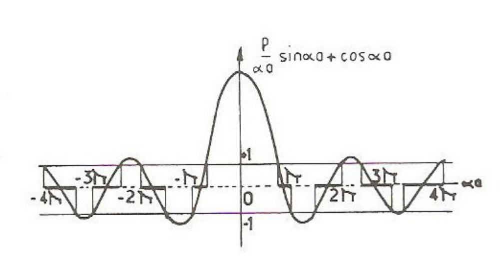


Fig. 35

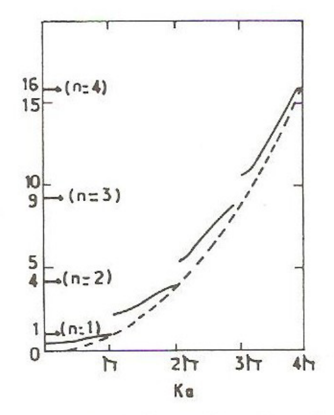


Fig. 36 : Energie en fonction du vecteur d'onde pour le potentiel de Kröning-Penney (P = 3π/2).

6°) La fonction $\frac{3\pi}{2}\frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a$ est supérieure à l'unité pour $\alpha a = \frac{2\pi}{3}$ et est légèrement inférieure à l'unité pour $\alpha a = \frac{3\pi}{4}$: « $\alpha_m a$ » est donc de l'ordre de 2,2 radians, E_m vaut alors $E_m = \frac{\hbar^2}{2m}\alpha_m^2 = 2\text{eV}$. Le sommet de la bande autorisée correspond à $E_M = \frac{\hbar^2}{2ma^2}\pi^2 = 4,1\text{eV}$. La largeur de la première bande autorisée est donc de 2,1 eV.

Comme la même fonction est ensuite sensiblement égale à –1 pour αa de l'ordre de $\alpha_{2m}a \approx 3,5$ radians, la largeur de la bande interdite qui suit est de $E_i = E_{2m} - E_M \approx 1\text{eV}$ avec $E_{2m} = 5,1$ eV.

7°) $E = \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}$. Au sommet de la première bande autorisée $\alpha a = \pi$, cos ka = –1 et $\left(\frac{d\alpha}{dk}\right)_{\alpha a = \pi} = 0$. En ce point $\frac{d^2E}{dk^2} = \frac{\hbar^2}{m}\alpha\left(\frac{d^2\alpha}{dk^2}\right)_{\alpha a = \pi}$.

En différenciant deux fois (par rapport à k) la relation :

$$P\frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos ka \text{, on obtient :}$$

$$m^* = -\frac{mP}{\pi^2} = -\frac{3m}{2\pi} = -0,48m = -4,34{,}10^{-31}\,Kg$$

Comme dans d'autres exercices ou problèmes de ce chapitre, les particules situées en haut de bande ont une masse effective négative : ce sont des trous.

• Problème n°2 : Electrons presque libres dans un réseau unidimensionnel

Soit une rangée d'atomes identiques équidistants de « a » disposés le long de l'axe Ox. Une fraction des électrons de chaque atome est susceptible de se propager le long de la rangée en subissant le potentiel périodique des ions, l'énergie potentielle qui en résulte est de la forme $U = U_1 \cos.gx$ (avec g: $2\pi/a$) et U_1 est suffisamment faible pour que l'on puisse espérer résoudre l'équation de Schrödinger par approximations successives.

1°) Donner, en fonction de leur vecteur d'onde k, la fonction d'onde ψ_0 et l'énergie E^0 des électrons considérés quand $U_1 = 0$.

2°) U_1 est désormais différent de zéro et on cherche pour ψ des solutions en forme d'ondes de Bloch $[\psi = \psi_0 \cdot u(x)$ avec $u(x) = u(x + a)]$ telles que $u(x) = 1 + \sum_{\substack{-\infty \\ n \neq 0}}^{+\infty} A_n e^{-ignx}$.

Donner l'expression des A_n en supposant que, U_1 étant petit, l'énergie des ondes de Bloch est sensiblement égale à celle des électrons libres E^0 — approximation d'ordre 1 —.

3°) A partir des A_n calculés précédemment, réévaluer l'énergie E des ondes correspondantes — approximation d'ordre 2 —.

4°) Montrer que les résultats ainsi obtenus sont en général compatibles avec les hypothèses faites à savoir

$$|A_n| \ll 1 \text{ et } \frac{|E - E°|}{E°} \ll 1 \text{ sauf quand } k \approx \pm\frac{\pi}{a}.$$

Application numérique : a = 3 Å ; U_1 = 2 eV ; calculer A_1 et A_{-1} ainsi que $|E - E°|$ pour $k = \pi/2a$ et $k = (\pi/a)(1 + \varepsilon)$ avec $\varepsilon = -2\,\%$.

5°) Pour étudier l'énergie qui correspond à un vecteur d'onde voisin de g/2 soit $k \approx \pi / a$, on considère désormais que, dans l'expression de u(x), seul le coefficient de A_1 n'est pas négligeable devant l'unité. Montrer que A_1 intervient simultanément dans 2 relations linéaires. En déduire l'expression de l'énergie.

En prenant comme exemple numérique $k = \frac{\pi}{2a}$, montrer que, quand k est très différent de $\frac{\pi}{a}$, E ainsi obtenu est sensiblement égal au résultat évalué à la question 4, et correspond approximativement à l'énergie des électrons libres de même vecteur d'onde.

6°) Donner l'expression simplifiée de E quand $k = (g/2) - \Delta k$ (avec Δk petit devant $g/2$). En déduire l'existence d'une discontinuité pour $k = \pi/a = g/2$. Quelle est l'amplitude de cette discontinuité et la valeur prise alors par A_1. Remarque.

7°) Après avoir étudié l'évolution de E relative au vecteur d'onde $k = -(g/2) + \Delta k$, donner la forme de la courbe représentative $E = f(k)$ dans l'intervalle $(2\pi/a) < k < (2\pi/a)$ dans le schéma des zones étendues, puis dans le schéma des zones réduites.

8°) Représenter schématiquement la forme de la densité d'états g(E) relative aux deux premières bandes d'énergie autorisée après avoir évalué g (E) pour k voisin de π/a.

9°) Donner l'expression de la masse effective m* d'un électron dont le vecteur d'onde est voisin de π/a. Calculer numériquement le rapport $\dfrac{m^*}{m}$ avec les données de la question 4, puis avec $k \approx \dfrac{\pi}{a} - \Delta k \; (|\Delta k| \ll \dfrac{\pi}{a}$ et $\Delta k \gtrsim 0)$.

10°) L'élément considéré est monovalent. Evaluer littéralement puis numériquement son énergie de Fermi à 0 °K.

L'élément considéré est bivalent. Pourquoi ne sera-t-il pas un bon conducteur de l'électricité ?

(e, $\hbar$, m).

Note :

Pour pouvoir être accessible au plus grand nombre, la résolution de ce problème ne nécessite volontairement (cf. introduction) ni la mise en œuvre de la théorie des perturbations ni le calcul des variations qui permettent d'obtenir la solution de façon plus élégante et plus rapide.

◦ *Solution :*

1°) Quand $U_1 = 0$ les électrons sont libres et les solutions de l'équation de Schrödinger : $-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2\psi_0}{dx^2} = E°\psi_0$ correspondent à des ondes planes $\psi_0 = \dfrac{1}{L^{1/2}}e^{ikx}$ avec $E° = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

2°) Si on introduit les ondes de Bloch de la forme : $\psi(x) = \dfrac{1}{L^{1/2}}\left(e^{ikx} + \sum_{n \neq 0} A_n e^{i(k-gn)x}\right)$

dans l'équation de Schrödinger $-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2\psi}{dx^2} + \psi U_1 \cos gx = E\psi$, on obtient (1) :

$$\sum_{n \neq 0} [k^2 - (k-ng)^2] A_n e^{i(k-ng)x} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - E° - U_1 \cos gx)\, e^{ikx}$$

$$+ \frac{2m}{\hbar^2}\sum_{n \neq 0}(E - E° - U_1 \cos gx) A_n e^{i(k-ng)x} = 0 .$$

Dans l'approximation d'ordre 1, on néglige la dernière somme formée de termes dont les coefficients $A_n U_1$ sont du deuxième ordre ; comme d'autre part $E \approx E°$ l'équation simplifiée se réduit, après développement du cosinus, à :

$$\sum_{n \neq 0} [k^2 - (k-ng)^2] A_n e^{i(k-ng)x} = \frac{m}{\hbar^2} U_1 [e^{i(k-g)x} + e^{i(k+g)x}] .$$

En identifiant membre à membre les termes admettant en facteur les mêmes exponentielles, on obtient :

$$A_1 = \frac{m}{\hbar^2}\frac{U_1}{g(2k-g)}, \quad A_{-1} = -\frac{m}{\hbar^2}\frac{U_1}{g(2k+g)} \quad \text{et } A_n\,(n \neq 0, 1, -1) = 0$$

Dans l'approximation d'ordre 1, les solutions de l'équation de Schrödinger (qui dans le cas d'un potentiel sinusoïdal prend la forme d'une équation de Mathieu) sont

$$\psi = \frac{1}{(L)^{1/2}} e^{ikx} \left[1 + \frac{amU_1}{\hbar^2 \cdot 4\pi} \left(\frac{e^{-i2\pi\frac{x}{a}}}{k - \frac{\pi}{a}} - \frac{e^{i2\pi\frac{x}{a}}}{k + \frac{\pi}{a}} \right) \right] \qquad (2)$$

3°) Dans l'approximation d'ordre 2, on évalue l'inconnue E à partir des A_n précédemment calculés ; en identifiant entre eux les termes admettant en facteur exp ikx, on obtient ainsi :

$$E - E° = \frac{U_1}{2}(A_1 + A_{-1}) = \frac{m}{\hbar^2} \frac{U_1^2}{(4k^2 - g^2)}.$$

4°) Les coefficients A_1 et A_{-1} sont bien en général des infiniments petits du premier ordre (en U_1) et E–E° un infiniment petit du second ordre (en U_1^2) sauf quand $k \approx \pm\frac{g}{2} \approx \pm\frac{\pi}{a}$.

On obtient ainsi numériquement :

Pour $k = \frac{\pi}{2a}$, $A_1 = -0{,}12$; $A_{-1} = -0{,}04$; $E - E^0 = 0{,}16$ eV ; $E^0 = 1{,}04$ eV et $\frac{|E - E^0|}{E^0} \approx 0,15 \ll 1$

Pour $k = \frac{\pi}{a}(1 + \varepsilon)$ avec $\varepsilon = -2$ %

$A_1 = -3$; $A_{-1} = 3\%$; $E - E^0 = -3{,}03$ eV ; $E^° \approx 4,16$eV et $\frac{|E - E^0|}{E^0} = 0{,}72$.

5°) En portant $\psi = \frac{1}{\sqrt{L}}(e^{ikx} + A_1 e^{i(k-g)x})$ dans l'équation de Schrödinger, on obtient l'expression : $\left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{A_1 U_1}{2} - E\right] e^{ikx} + \left[\frac{\hbar^2}{2m}(k-g)^2 A_1 + \frac{U_1}{2} - EA_1\right] e^{i(k-g)x} = 0$ qui se réduit au système des deux relations suivantes :

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \qquad + \qquad \frac{U_1}{2} A_1 = 0$$

$$\frac{U_1}{2} \qquad + \qquad \left[\frac{\hbar^2}{2m}(k-g)^2 - E\right] A_1 = 0$$

qui ne sont compatibles que lorsque E est racine de :

$$(E^0{}_k - E)\,(E^0{}_{k-g} - E) - \frac{U_1^2}{4} = 0$$

avec $E^0{}_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ et $E^0{}_{k-g} = \frac{\hbar^2}{2m}(k-g)^2$.

On en déduit la valeur de l'énergie :

$$E = \frac{1}{2}\left[E^0{}_k + E^0{}_{k-g} \pm \sqrt{(E^0{}_k - E^0{}_{k-g})^2 + U_1^2}\right] \text{, ce qui conduit à}$$

$$E \approx E^0{}_k + \frac{U_1^2}{4(E°_k - E°_{k-g})} \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \qquad \text{(quand k est très différent de } \pi/a\text{).}$$

A.N : $E\left(k = \frac{\pi}{a}\right) = 1,04\text{eV} - 0,12\text{eV}$.

Le terme correctif a la même amplitude que celui évalué à la question 4, et, comme en 4°, il sera d'autant plus négligeable que le potentiel créé par les ions du réseau sera faible.

Nous avons retenu la solution (+) pour E car $|k| \leq \frac{\pi}{a}$; la solution (–) correspond à $\frac{\pi}{a} \leq |k| \leq \frac{2\pi}{a}$ et dans le dernier cas le terme correctif est positif.

6°) Pour $k = \frac{g}{2} - \Delta k$, on obtient :

$$E^0{}_k = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{g^2}{4} - g\Delta k + \Delta k^2\right) \text{ et } E^0{}_{k-g} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{g^2}{4} + g\Delta k + \Delta k^2\right),$$

$$\text{d'où} : E = \frac{1}{2}\left\{\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{g^2}{2} + 2\Delta k^2\right) \pm U_1\left[1 + \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^2 \frac{4g^2 \cdot \Delta k^2}{U_1^2}\right]^{1/2}\right\}$$

soit, en posant $E^0{}_B = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{g^2}{4}$, :

• $E - E^0{}_B = \frac{\hbar^2}{2m}\Delta k^2\left(1 - \frac{4E°_B}{U_1}\right) - \frac{U_1}{2}$ pour $\Delta k > 0$: arc parabolique admettant pour sommet le point $(\pi/a, E^0{}_B - (U_1/2))$, ou

• $E - E^0{}_B = \frac{\hbar^2}{2m}\Delta k^2\left(1 + \frac{4E^0{}_B}{U_1}\right) + \frac{U_1}{2}$ pour $\Delta k < 0$: arc parabolique admettant pour minimum le point $(\pi/a, E^0{}_B + (U_1/2))$.

Si $\Delta k = 0$: $k = -(k-g)$, $E^0{}_k - E^0{}_{k-g}$, l'équation donnant E admet une racine double $E = E^0{}_k \pm \frac{U_1}{2}$.

On constate que E est discontinu quand le vecteur d'onde k s'appuie sur la première zone de Brillouin, l'amplitude de la discontinuité est égale à U_1 : c'est la largeur de la bande interdite dans le modèle des électrons presque libres.

Dans ce cas là, $A_1 = -1$, les ondes électroniques se propageant dans le sens des x croissants avec une longueur d'onde de $a/2$ subissent des réflexions de Bragg sur les ions équidistants ; l'onde réfléchie a, en valeur absolue, la même amplitude que l'onde incidente et l'onde résultante est stationnaire. Si le potentiel était périodique sans être purement sinusoïdal, sa décomposition en série

de Fourier entraînerait des discontinuités d'amplitude V_n pour les valeurs de k telles que $k = ng/2$.

7°) L'énergie est une fonction paire de k ; les courbes de dispersion sont représentées sur les figures 37a (schéma des zones étendues) et 37b (schéma des zones réduites).

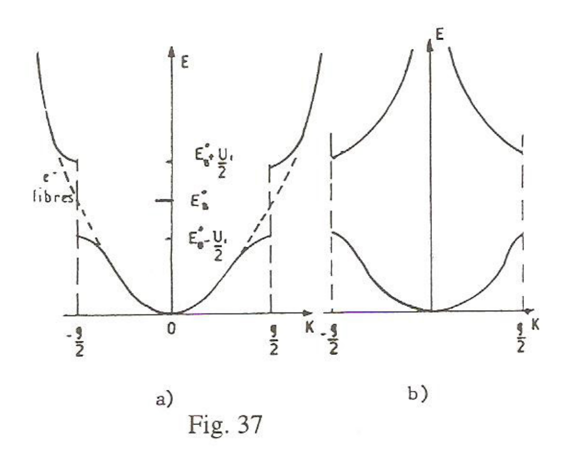


Fig. 37

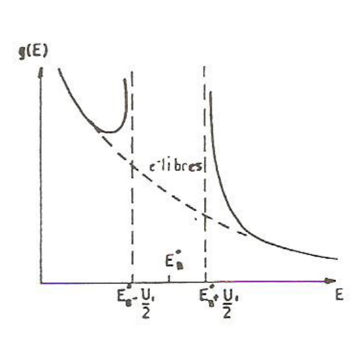


Fig. 38

8°) $g(E) \cdot dE = 2g(|k|) \cdot dk = 4\dfrac{Na}{2\pi} \cdot dk$.

Quand $|k| \ll \dfrac{g}{2}$, $E \approx \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}$ et $g(E) = \dfrac{Na}{\pi}\left(\dfrac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \dfrac{1}{\sqrt{E}}$

Quand $k = \dfrac{g}{2} - \Delta k$: $\dfrac{d(\Delta k)}{dE} = \left[\dfrac{\hbar^2}{m}\Delta k\left(1 \pm \dfrac{4E^0{}_B}{U}\right)\right]^{-1}$ d'où :

a) pour $\Delta k > 0$, $\dfrac{E^0{}_B}{U_1}$ étant supérieur à l'unité :

$$g(E) = \frac{Na}{\pi}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}\left(\frac{4E^0{}_B}{U_1} - 1\right)^{-1/2}\left(-E + E°{}_B - \frac{U_1}{2}\right)^{-1/2} \quad ; \; E \le E^0{}_B - \frac{U_1}{2}.$$

b) pour $\Delta k < 0$:

$$g(E) = \frac{Na}{\pi}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}\left(1 + \frac{4E^0{}_B}{U_1}\right)^{-1/2}\left(E - E^0{}_B - \frac{U_1}{2}\right)^{-1/2} \quad ; \; E \ge E^0{}_B + \frac{U_1}{2}.$$

$$g(E) \to \infty \quad \text{quand} \quad E \to E^0{}_B - \frac{U_1}{2} \quad \text{et} \quad E \to E^0{}_B + \frac{U_1}{2} \; .$$

La synthèse de ces résultats est illustrée sur la figure 38.

9°) $\dfrac{1}{m^*} = \dfrac{1}{\hbar^2}\dfrac{\partial^2 E}{\partial k^2}$; si $E = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}$ $m^* = m$,

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m}\left(1 - \frac{4E^0{}_B}{U_1}\right) \text{ pour } \Delta k \geq 0 \quad \text{soit } \frac{m^*}{m} = -0,137,$$

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m}\left(1 + \frac{4E^0{}_B}{U_1}\right) \text{ pour } \Delta k \leq 0 \quad \text{soit } \frac{m^*}{m} = +0,107.$$

Sous l'action d'un champ extérieur, les électrons situés au sommet de la première bande près de la discontinuité d'énergie se comportent comme des électrons libres affectés d'une masse effective négative indépendante de E ; les équations du mouvement ne faisant intervenir que le rapport q/m, on raisonnera sur des trous de charge +e et de masse $|m^*|$.

Les électrons situés au bas de la deuxième bande près de la discontinuité d'énergie se comportent comme des électrons libres affectés d'une masse effective positive inférieure à m. Ce résultat est général. On peut aussi noter que plus le potentiel cristallin, U_1, sera fort, plus les bandes autorisées seront plates et les masses effectives élevées.

10°) Dans chaque bande d'énergie, on peut placer 2 électrons par motif du réseau; si l'élément est monovalent, seule la moitié de la première bande sera occupée, or à une dimension, la densité d'état g (k) est indépendante de k donc : $k_F = \pi/2a$ et E_F correspondra sensiblement à $\hbar^2 k_F^2/2m$ puisque on est loin de la discontinuité d'énergie (*cf.* question 4 et 5).

Si l'élément est divalent la première bande d'énergie sera complète et la 2° bande sera vide (à 0°K); sous l'action d'un champ électrique extérieur les électrons situés dans la bande pleine, ne pouvant accroître leur énergie cinétique, ne transportent pas de courant électrique et le corps considéré sera isolant. A T ≠ 0°K quelques électrons seront thermiquement excités dans la bande de conduction, laissant des trous dans la bande de valence et la conductivité électrique du matériau croîtra avec T. On observera que, comme au bout de la bande nous n'avons plus affaire à des électrons libres, l'énergie de Fermi n'est pas égale à $E^0{}_B - \dfrac{U_1}{2}$, mais doit être évaluée en utilisant la méthode développée dans le problème suivant.

• Problème n°3 : Semiconducteur unidimensionnel : chaleur spécifique électronique

Dans l'approximation des électrons presque libres soumis à une énergie potentielle périodique de la forme $U = U_1 \cos gx$ (avec $g = \dfrac{2\pi}{a}$ et a = paramètre du réseau linéaire), l'énergie E des électrons ayant un vecteur d'onde $k = \dfrac{\pi}{a} - \Delta k$ est de la forme (cf. Pb V-2) :

$$E - E^0{}_B = \frac{\hbar^2}{2m}\Delta k^2\left(1 - \frac{4E^0{}_B}{U_1}\right) - \frac{U_1}{2} \qquad \text{pour } \Delta k > 0$$

$$E - E^0{}_B = \frac{\hbar^2}{2m}\Delta k^2\left(1 + \frac{4E^0{}_B}{U_1}\right) + \frac{U_1}{2} \qquad \text{pour } \Delta k < 0$$

avec $U_1 > 0$, $E°_B = \dfrac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} > U_1$.

a) Représenter l'allure des courbes E = f (k) au voisinage de $k = \pi/a$.

b) Donner l'expression de la masse effective m* des particules situées près du sommet de la bande inférieure $[E < E^0_B - (U_1)/2]$ et celle des particules situées au bas de la bande supérieure $E > E^0_B + (U_1)/2$. Remarque.

Application numérique avec $U_1 = 0{,}2$ eV, $E^0_B = 1$ eV.

c) Après avoir rappelé l'expression de la densité d'états dans l'espace des k ($k \gtrless 0$) pour un réseau à une dimension — soit $g(|k|)$ —, évaluer la densité d'états g (E) au sommet de la bande inférieure ainsi qu'au bas de la bande supérieure. Comparer, dans le même domaine énergétique, ce résultat à la densité d'états d'un gaz unidimensionnel de particules libres (affectées de la masse effective calculée en b). Remarque.

d) Le corps considéré comprend deux électrons par motif qui, à une température non nulle, peuplent presque complétement la bande inférieure (bande de valence) et très partiellement la bande supérieure (bande de conduction).

En prenant le sommet de la bande de valence comme nouvelle origine des énergies, établir l'expression intégrale donnant la densité n par unité de longueur des électrons situés dans la bande de conduction. Même question pour la densité p (par unité de longueur) des trous situés dans la bande de valence.

e) En supposant que les bandes sont semi-infinies et que E_F est située dans la bande interdite (ce qui permet d'assimiler la distribution de Fermi à une distribution de Boltzmann), expliciter les densités linéaires n et p (semiconducteur non dégénéré) ainsi que le produit n.p. On rappelle que

$$\int_0^{\infty} x^{-1/2} e^{-\alpha x} = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2}.$$

f) Quand le semiconducteur est intrinsèque, donner l'expression de E_F et préciser l'évolution de n et de p avec la température. Quelles sont les valeurs numériques prises par n, p et E_F à 290 °K ?

g) Evaluer l'accroissement du nombre de trous et d'électrons entraîné par une augmentation de température dT. En déduire l'expression approchée de l'accroissement de l'énergie électronique dU correspondante ainsi que l'expression de la chaleur spécifique électronique C_v du semiconducteur.

En utilisant les données numériques précédentes, évaluer C_v à 290 °K.

(e, m, $\hbar$, k_B)

Solution :

a) cf Pb V-2 et figure ci-contre.

b)

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\,;\ \frac{1}{m^*} = \frac{1}{m}\left(1 - \frac{4E^0_B}{U_1}\right) \text{ pour}$$

$$E \le E^0_B - \frac{U_1}{2}.$$

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m}\left(1 + \frac{4E^0_B}{U_1}\right) \text{ pour } E \ge E^0_B + \frac{U_1}{2}.$$

Les particules occupant le sommet de la bande inférieure se comportent comme des trous de masse $m_t{}^*$ telle que $\dfrac{1}{m_t{}^*} = \dfrac{1}{m}\left(\dfrac{4E^0{}_B}{U_1} - 1\right)$

A.N : $m_t{}^* = \dfrac{m}{19} = 0,0526m$, $m_e{}^* = \dfrac{m}{21} = 0,0476m$.

c)

$$g(|k|) = \frac{Na}{\pi}\ ; \qquad g(E)\,dE = 2g(|k|)\cdot dk = 2\cdot\frac{Na}{\pi}\cdot dk,$$

soit $g(E) = \dfrac{Na}{\pi}\left(\dfrac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}\cdot\left(\dfrac{4E^0{}_B}{U_1} - 1\right)^{-1/2}\cdot\left(-E + E^0{}_B - \dfrac{U_1}{2}\right)^{-1/2}$ pour $E \le E^0{}_B - \dfrac{U_1}{2}$

et $g(E) = \dfrac{Na}{\pi}\left(\dfrac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}\cdot\left(1 + \dfrac{4E^0{}_B}{U_1}\right)^{-1/2}\cdot\left(E - E^0{}_B - \dfrac{U_1}{2}\right)^{-1/2}$ pour $E \ge E^0{}_B + \dfrac{U_1}{2}$.

La densité d'états d'un gaz unidimensionnel d'électrons libres est :

$g(E) = \dfrac{Na}{\pi}\left(\dfrac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}\cdot E^{-1/2}$ quand l'origine des énergies coïncide avec le bas de la parabole $E = \dfrac{\hbar^2}{2m}\cdot k^2$; elle prend la forme $g(E) = \dfrac{Na}{\pi}\left(\dfrac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}\left(-\dfrac{U_1}{2} \pm E^0{}_B \mp E\right)^{-1/2}$ pour respectivement : $E \le E^0{}_B - \dfrac{U_1}{2}$ et $E \ge E^0{}_B + \dfrac{U_1}{2}$, et en prenant ces valeurs limites comme extrémum des paraboles. En remplaçant m par les expressions de la masse effective évaluées en b, on retrouve les résultats ci-dessus. On vérifie bien qu'il est possible d'évaluer g (E) dans le cas général à partir de l'expression relative aux électrons libres, en substituant dans cette dernière la masse effective à la masse réelle (pour tenir compte de la forme particulière des courbes de dispersion et donc des effets du réseau).

d) Par unité de longueur Na = 1 :

$$n = \int_{U_1}^{\infty} f_e(E)\cdot g(E)\cdot dE = \frac{1}{\pi}\left(\frac{2m_e{}^*}{\hbar^2}\right)^{1/2}\int_{U_1}^{\infty}\left(e^{\frac{E-E_F}{k_BT}} + 1\right)^{-1}\cdot(E - U_1)^{-1/2}\cdot dE$$

$$p = \int_{-\infty}^{0} f_t(E)\cdot g_t(E)\cdot dE = \frac{1}{\pi}\left(\frac{2m_t{}^*}{\hbar^2}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{0}\left(e^{\frac{E_F-E}{k_BT}} + 1\right)^{-1}\cdot(-E)^{-1/2}\cdot dE.$$

e) Si $\dfrac{U_1 - E_F}{k_BT} \gg 1$: $n \approx \dfrac{1}{\pi}\left(\dfrac{2m_e{}^*}{\hbar^2}\right)^{1/2}\cdot e^{\frac{E_F-U_1}{k_BT}}\displaystyle\int_0^{\infty} x^{-1/2}e^{-\frac{x}{k_BT}}\cdot dx$

soit : $n \approx \left(\dfrac{2m_e{}^*\cdot k_BT}{\hbar^2\pi}\right)^{1/2} e^{(E_F-U_1)/k_BT}$, $p = \left(\dfrac{2m_t{}^*}{\hbar^2}\cdot\dfrac{k_BT}{\pi}\right)^{1/2}\cdot e^{-E_F/k_BT}$.

d'où $n \cdot p = \dfrac{2k_BT}{\hbar^2\pi}(m_t^* \cdot m_e^*)^{1/2} e^{-U_1/k_BT}$.

f) Si le semi-conducteur est intrinsèque :

$$n = p = \left(\frac{2k_BT}{\hbar^2\pi}\right)^{1/2} \cdot (m_t^* \cdot m_e^*)^{1/4} e^{-U_1/2k_BT} = 4,7 \cdot 10^6 m^{-1},$$

$$E_F = \frac{U_1}{2} + \frac{k_BT}{4}\mathrm{Log}(m_t^*/m_e^*) = 100,6 \text{ meV}.$$

g) n et p sont de la forme $p = n = AT^{1/2} \cdot e^{-B/T}$ d'où :

$\dfrac{dp}{dT} = \dfrac{dn}{dT} = A \cdot T^{-1/2} \cdot e^{-B/T}\left(\dfrac{1}{2} + \dfrac{B}{T}\right)$. Pour un accroissement de température dT, chacune des dn ou dp particules ont gagné une énergie sensiblement égale à la largeur de la bande interdite U_1 (les électrons en montant dans la bande de conduction, les trous en descendant dans la bande de valence) d'où :

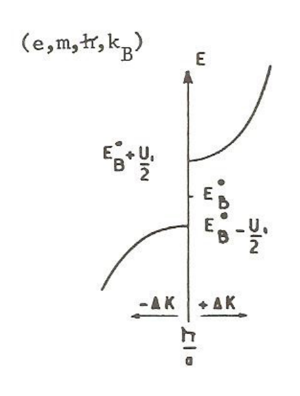
$$C_v \approx \frac{dU}{dT} = U_1 \cdot A \cdot T^{-1/2} \cdot e^{-B/T}\left(1 + \frac{2B}{T}\right) \approx \frac{n \cdot U_1}{T}\left(\frac{U_1}{k_BT} + 1\right).$$

Numériquement $C_v = 46 \cdot 10^{-16}$ J/degré.mètre = $29 \cdot 10^3 eV/deg \cdot m$.

On observera que C_v n'obéit pas à la loi linéaire en T des électrons libres mais plutôt à la loi en $\exp-(E_g/2kT)$ qui, pour les semi-conducteurs intrinsèques, gouverne la génération des paires électron/trou. Voir Ex.V. 22 pour autre calcul de C_v (S.C).

• Problème n°4 : Conductivité électrique du germanium et du silicium intrinsèques et dopés

On considère un semi conducteur tridimensionnel dans lequel l'énergie de Fermi E_F est située dans la bande interdite de largeur E_g de telle manière que, en prenant l'origine des énergies au sommet de la bande de valence, l'inégalité $5k_BT < E_F < E_g - 5k_BT$ est satisfaite (semiconducteur non dégénéré).



1°) Loi d'action de masse

a) Rappeler, pour un volume unitaire, l'expression de la densité d'états d'un gaz d'électrons libres. En tenant compte du fait que, dans la bande de conduction les électrons se comportent comme des électrons libres affectés d'une masse effective m_e^*, donner, en fonction de E_F, E_g et m_e^* l'expression du nombre d'électrons n qui, à la température T, se trouvent dans la bande de conduction (supposée semi infinie). Montrer que le résultat peut être mis sous la forme

$n = N_c \exp-\left(\dfrac{E_g - E_F}{k_BT}\right)$ et expliciter N_c.

On rappelle que $\displaystyle\int_0^\infty (x)^{1/2} e^{-\beta x} dx = \frac{1}{2\beta}\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{1/2}$.

b) Quelle est, pour les électrons, la probabilité d'occupation f (E) de la bande de valence ? En déduire, pour cette même bande, la probabilité de présence des trous soit f_t (E). Comment se simplifie cette expression quand l'inégalité $E_F/k_BT \gg 1$ est satisfaite? En déduire le nombre de trous p situés dans la bande de valence supposée semi infinie $(-\infty < E_v < 0)$ en tenant compte du fait que les trous se comportent comme des charges positives libres affectées d'une masse effective m_e^*. Montrer que le résultat peut être mis sous la forme $p = N_V \exp-(E_F/k_BT)$, expliciter N_V.

c) Evaluer le produit np (loi d'action de masse) et montrer que ce produit est indépendant de E_F.

2°) Semiconducteurs intrinsèques

Le semiconducteur est absolument pur et parfaitement régulier (intrinsèque) et les électrons (dans la bande) de conduction ont, à la température T, pour seule origine la rupture de certaines liaisons de valence.

a) Comparer dans ce cas la concentration n à la concentration p.

b) Exprimer la loi de variation de n en fonction de T et de E_g.

c) En déduire en fonction de E_g, m_e^* et m_t^*, l'expression de E_F.

d) A l'aide des données numériques suivantes :

germanium : $E_g \approx 0,6\,\mathrm{eV}$, $m_e^* = m_t^* = 0,1 m_o$ (m_o masse de l'électron libre),

silicium : $E_g \approx 1\,\mathrm{eV}$, $m_e^* = m_t^* = 0,2 m_o$,

évaluer E_F et n à 290°K. Quelle remarque vous suggère ce résultat, sachant qu'il est technologiquement impossible d'obtenir actuellement un cristal contenant moins de 10^{11} impuretés par centimètre cube (soit une concentration relative de 10^{-11}).

e) On désigne par μ_n et μ_t la mobilité respective des deux types de porteurs de charge (électrons et trous). Donner l'expression de la conductivité électrique σ d'un semi-conducteur intrinsèque. Représenter la loi de variation avec la température T sachant que μ_t et μ_n varient comme $T^{-3/2}$. Représenter la courbe $\mathrm{Log}\cdot\sigma = f(1/T)$ dans le cas du silicium et du germanium après avoir évalué σ à 290°K.

On donne $\mu_n(\mathrm{Si}) = 1200\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{V\cdot s}$, $\mu_t(\mathrm{Si}) = 450\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{V\cdot s}$,

$$\mu_n(\mathrm{Ge}) = 3600\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{V\cdot s},\ \mu_t(\mathrm{Ge}) = 1700\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{V\cdot s}.$$

Préciser quel écart de température ΔT autour de la température ambiante entraîne pour ces matériaux un accroissement relatif de 100% de leur conductivité.

3°) Influence des impuretés. Semiconducteurs dopés.

Pendant l'élaboration des échantillons, on dilue des impuretés pentavalentes (arsenic) de concentration N_d. Chaque atome d'impureté se substitue, dans le réseau cristallin à un atome de germanium ou de silicium de telle manière que 4 des électrons périphériques assurent les liaisons covalentes avec les proches voisins, alors que le 5ème (de charge –e et de masse m_e^*) gravite autour de l'impureté de charge +e.

a) En admettant que ce comportement puisse être décrit par le modèle de Bohr relatif à l'atome d'hydrogène, établir l'expression littérale de rayon r_i de l'orbite circulaire fondamentale décrite par l'électron excédentaire en tenant compte de la constante diélectrique relative du milieu ε_r et de la masse effective d'un électron dans un potentiel périodique.

Préciser, avec $\varepsilon_r(\mathrm{Si}) = 11{,}7$ et $\varepsilon_r(\mathrm{Ge}) \approx 15,7$, la valeur numérique de r_i et du rapport r_i/r_B dans lequel r_B représente le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène ($r_B = 0{,}53$ Å).

Chaque atome d'impureté peut être thermiquement ionisé et l'électron, échappant à l'attraction de l'impureté, se meut librement dans le réseau (toujours avec la masse m_e^*).

Donner l'expression de l'énergie d'ionisation E_d des impuretés et expliciter le rapport E_d/E_H dans lequel E_H représente l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène. Application numérique avec E_H =13,6 eV. Dans un diagramme énergétique, représenter la position du niveau donneur relatif à l'impureté non ionisée.

b) Donner en fonction de E_F, E_g, E_d et N_d la densité des électrons occupant à la température T le niveau donneur de l'impureté non ionisée en tenant compte du fait que la fonction de distribution des électrons pour les états d'impuretés d'énergie E est de la forme :

$$f(E) = \left[\frac{1}{g_i} e^{\frac{E - E_F}{k_B T}} + 1\right]^{-1}$$

avec $g_i = 2$ car chaque état ne peut être occupé que par un seul électron (↑ ou ↓) — cf. [14] p. 206 —.

En déduire la densité n des électrons qui se trouvent dans la bande de conduction.

c) En identifiant le résultat précédent avec celui établi de façon plus générale en 1°-a, donner l'équation que doit satisfaire l'énergie de Fermi E_F.

Expliciter l'expression de E_F dans les deux cas limites suivants :

α) $8(N_d/N_c)\exp E_d/k_B T \ll 1$, dopage faible

β) $8(N_d/N_c)\exp E_d/k_B T \gg 1$, température basse.

En déduire les expressions correspondantes de n ne faisant plus explitement intervenir l'inconnue E_F.

Dans le cas du silicium, évaluer numériquement E_F et n pour $N_d = 10^{14}\,\mathrm{imp/cm^3}$ et T = 290 °K ; puis pour $N_d = 10^{17}\,\mathrm{imp/cm^3}$ et T = 145 °K. Comparer ces résultats avec ceux relatifs au Si intrinsèque. Quelles sont les valeurs prises alors par la densité des trous p ?

d) Donner l'expression de la conductivité électrique σ d'un semiconducteur dopé n. Préciser l'évolution de σ en fonction de $1/T$ quand N_d est élevé et reporter le résultat sur la courbe $\mathrm{Log}\sigma = f(1/T)$ établie en 2 b. Donner la valeur numérique de Si à 145 °K avec $N_d = 10^{18}\,\mathrm{imp/cm^3}$

$(e, m, k_B, \hbar)$

Enoncé du concours de l'agrégation de Physique 1962.

Solution :

1°) a) $g(E) = \dfrac{m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{2E}$.

Compte tenu du choix de l'origine des énergies, et en remplaçant m par $m_e{}^*$ pour tenir compte des effets du réseau on obtient pour n :

$$n = \int_{min}^{max} g(E)\cdot f(E)\cdot dE = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2\hbar^3}m^{*3/2}\int_{E_g}^{\infty}(E-E_g)^{1/2}\frac{dE}{e^{\frac{E-E_F}{k_BT}}+1} \approx$$

$$\frac{\sqrt{2}m_e{}^{*3/2}}{\pi^2\hbar^3}\int_{E_g}^{\infty}(E-E_g)^{1/2}\cdot\exp\frac{E_F-E}{k_BT}dE \quad .$$

$$n = \frac{\sqrt{2}m_e{}^{*3/2}}{\pi^2\hbar^3}\exp\left(\frac{E_F-E_g}{k_BT}\right)\int_0^{\infty}x^{1/2}e^{-\beta x}dx \text{ en posant } x = E - E_g.$$

$$n = N_c\exp\frac{E_F-E_g}{k_BT} \qquad \text{avec } N_c = 2\left[\frac{m_e{}^*k_BT}{2\pi\hbar^2}\right]^{3/2}.$$

Dans le cas d'un semiconducteur non dégénéré, la fonction de Fermi s'identifie sensiblement à la distribution de Boltzmann.

b) $f_e = \dfrac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_BT}}+1}$; $f_t = 1-f_e = \dfrac{1}{e^{\frac{E_F-E}{k_BT}}+1} \approx e^{\frac{E-E_F}{k_BT}}$ avec $E \leq 0$.

$$p = \int_{min}^{max} g_t(E)\cdot f_t(E)\cdot dE = \int_0^{-\infty}\frac{m_t{}^{*3/2}}{\pi^2\hbar^3}(-2E)^{1/2}\exp\left(\frac{E-E_F}{k_BT}\right)\cdot dE$$

$$p = N_v e^{-\frac{E_F}{k_BT}} \text{ avec } N_v = 2\left[\frac{m_t{}^*\cdot k_BT}{2\pi\hbar^2}\right]^{3/2}.$$

c) $n.p = N_v\cdot N_c\cdot e^{-E_g/k_BT}$: Loi d'action de masse.

2°) a) Si le semiconducteur est intrinsèque $p = n = n_i$ d'où :

b) $n_i = (N_vN_c)^{1/2}\exp-\dfrac{E_g}{2k_BT}$.

c) En comparant cette expression avec le résultat 1° a ou 1°b on obtient :

$$E^{-\frac{E_F}{k_BT}} = \left(\frac{N_c}{N_v}\right)^{1/2}\exp-\frac{E_g}{2k_BT} \text{ soit } E_F = \frac{E_g}{2}+\frac{3}{4}k_BT\ \text{Log}\frac{m_t{}^*}{m_e{}^*}.$$

d) Ge : $E_F = \frac{E_g}{2} = 0{,}30$ eV, $N_v = N_c = 0{,}75.10^{24}$ m^{-3}, n (p) = $4{,}6.10^{12}$ e (t).cm^{-3}.

Si : $E_F = 0{,}5$ eV, $N_v = N_c = 2{,}1.10^{24}$ m^{-3}, n (p) = $4{,}3.10^{9}$ e (t).cm^{-3}.

A la température ambiante, le silicium, contrairement au germanium ne peut pas être un semi-conducteur intrinsèque car les impuretés résiduelles ne jouent pas un rôle négligeable et les calculs de σ (Si) effectués en 2°e, sont purement formels.

e) $\vec{j} = -n_- e \vec{v}_- + n_+ e \vec{v}_+ = e (n_- |\mu_-| + n_+\mu_+) \vec{E} = \sigma\vec{E}$ (cf. R. de C.V)

Ici $n_- = n_+ = n = p$ d'où ,$\sigma = e\, n_i (\mu_t + |\mu_n|)$

$$\sigma(\text{Ge}) \approx 0,4 \cdot 10^{-2}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1},\ \sigma(\text{Si}) \approx 1,1\cdot 10^{-6}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}.$$

On observera que la conductivité du germanium excède celle du silicium de plusieurs ordres de grandeurs parce que la largeur de la bande interdite est plus élevée pour Si que pour Ge (or celle-ci intervient pour n et p dans une exponentielle à coefficient négatif).

Si on admet que les mobilités varient comme $A \cdot T^{-3/2}$, cette évolution compense le facteur $T^{3/2}$ de N_v et N_p et $\sigma = C \cdot e^{-E_g/2k_BT}$ avec C indépendant de T ;

$\text{Log}\,\sigma = \text{Log}\,C - \frac{E_g}{2k_BT}$: la courbe $\text{Log}\,\sigma = f(1/T)$ est une droite de pente $-E_g/2k_B$; on en déduit que la conductivité double pour un accroissement de température ΔT autour de l'ambiante tel que :

$\Delta T \approx \frac{2k_BT^2}{E_g}\text{Log}2$; σ (Ge) double tous les 15°, σ (Si) double tous les 9° environ.

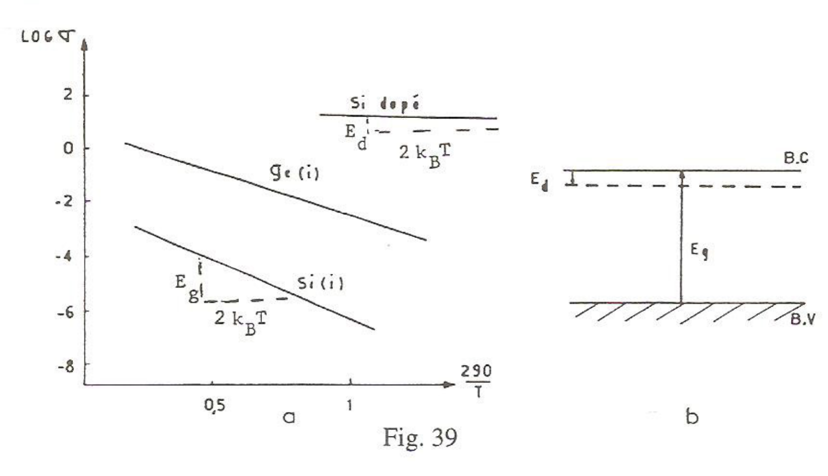


Fig. 39

3°) a) Le rayon de Bohr de l'état fondamental de l'hydrogène est :

$$r_H = \frac{4\pi\varepsilon_o\hbar^2}{me^2} = 0{,}53 \text{ Å, et l'énergie correspondante :}$$

$$E_H = \frac{1}{8\pi\varepsilon_o}\frac{e^2}{r_H} = \frac{me^4}{2(4\pi\varepsilon_o)^2\hbar^2} = 13,6\text{eV}.$$

Appliqué à une impureté, ce modèle doit être modifié en tenant compte des effets du réseau (m^*) et de la constante diélectrique du milieu.

Ainsi $r_i = \dfrac{4\pi\varepsilon_o\varepsilon_r\hbar^2}{m_e^* \cdot e^2} = \varepsilon_r \cdot \dfrac{m}{m_e^*} \cdot r_H$ et $E_d = \dfrac{m_e^* e^4}{2(4\pi\varepsilon_o\varepsilon_r)^2\hbar^2} = \dfrac{m_e^*}{m} \cdot \dfrac{E_H}{\varepsilon_r^2}$

d'où : pour le silicium $r_i = 31$ Å, $E_d = 20$ meV,

pour le germanium $r_i = 83$ Å, $E_d = 6$ meV.

Quand l'impureté est ionisée, l'électron s'arrachant à l'attraction de l'atome dont il est issu, se propage librement dans le cristal, l'état énergétique correspondant se situe au bas de la bande de conduction. L'état lié qui correspond à une énergie inférieure de E_d à l'état précédent, est situé dans la bande interdite à la distance E_d du bas de B.C. — voir fig. 39 b et R. de C V 6°.

b) La densité des électrons liés est :

$$n_e = N_d \cdot f(E) = \frac{N_d}{\frac{1}{2}e^{\alpha} + 1} \quad \text{avec } \alpha = \frac{E_g - E_d - E_F}{k_B T};$$

on en déduit la densité des électrons situés dans la bande de conduction :

$$n = N_d - n_e = N_d / (2e^{-\alpha} + 1) .$$

c) Le résultat 1°a a été établi sans faire d'hypothèse sur la nature du semiconducteur (intrinsèque ou extrinsèque) et reste donc valable ; en rapprochant les 2 expressions de n et en posant

$g = \exp \dfrac{E_g}{k_B T}$; $d = \exp \dfrac{E_d}{k_B T}$, on obtient

$x^2 + \dfrac{1}{2}\dfrac{g}{d}x - \dfrac{1}{2}\dfrac{N_d}{N_c}\dfrac{g^2}{d} = 0$ qui admet comme solution positive

$x = \dfrac{g}{4d}\left\{-1 + \left(1 + 8d\dfrac{N_d}{N_c}\right)^{1/2}\right\}$ avec $x = \exp \dfrac{E_F}{k_B T}$.

α) Si $8\dfrac{N_d}{N_c}e^{E_d/k_B T} << 1$; dopage faible et T élevé,

$$x \cong g \cdot \left(\frac{N_d}{N_c}\right) \quad \text{soit} \quad E_F = E_g + k_B T \ \text{Log}\frac{N_d}{N_c} \ ;$$

en portant ce résultat dans l'expression 1°a on obtient $n \approx N_d$: toutes les impuretés sont ionisées.

β) Si $8\dfrac{N_d}{N_c}e^{\frac{E_d}{k_B T}} >> 1$ soit dopage élevé et T faible,

$x \approx \dfrac{g}{(d)^{1/2}} \cdot \left(\dfrac{N_d}{2N_c}\right)^{1/2}$ soit $E_F = E_g - \dfrac{E_d}{2} + \dfrac{k_B T}{2}\text{Log}\,\dfrac{N_d}{2N_c}$

et $n \approx \left(\dfrac{N_c \cdot N_d}{2}\right)^{1/2} \exp -\dfrac{E_d}{2k_B T}$.

• Pour le silicium à 300 °K, avec $N_d = 10^{14} \mathrm{imp/cm^3}$ on se trouve dans la situation α, $E_F = 0{,}79$ eV soit $n \approx 10^{14} e \cdot cm^{-3}$ d'où (loi d'action de masse) :

$$p \approx \frac{n_i^2}{n} = 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ (négligeable).}$$

• A 150°K avec $N_d = 10^{17} \mathrm{imp/cm^3}$, $N_c = \dfrac{2,1 \cdot 10^{24} e \cdot m^{-3}}{2^{3/2}} = 7,5 \cdot 10^{17} e/cm^3$

$8\,(N_d/N_c) \exp (E_d/k_BT) \approx 5 > 1$ on se trouve dans la situation β :

$E_F = 0{,}973$ eV, $n = 8,6 \cdot 10^{16} e/cm^3$, p est négligeable; toutefois le dopage est insuffisant pour que le silicium soit dégénéré et l'approximation 1°a est justifiée. (cf. Pb. V. 5). Quand la concentration en donneurs croît, le niveau de Fermi monte et, le produit np restant constant, la concentration des trous devient négligeable; on obtiendrait les conclusions inverses pour un dopage p.

d) On a un seul type de porteurs de charge $\sigma = n_e e \mu_e$ soit

$\sigma = e \cdot A \cdot T^{-3/2} \cdot \left(\dfrac{N_d N_c}{2}\right)^{1/2} \exp -\dfrac{E_d}{2k_BT}$: quand le dopage est important la courbe $\mathrm{Log}\ \sigma = f(1/T)$ est une droite de pente $-(E_d/(2k_BT))$ au lieu de la pente $-(E_g/(2k_BT))$ obtenue quand le semiconducteur est intrinsèque.

Avec μ_n (145 °K) = 3.400 cm^2/V.s : $\sigma = 47\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

• Problème n°5 : Semiconducteurs dégénérés et non dégénérés

On considère un semiconducteur tridimensionnel dans lequel les atomes d'impuretés n de densité N_d ont une énergie d'ionisation E_d.

a) En tenant compte du fait que pour des états d'impuretés d'énergie E la fonction de distribution est de la forme : $f(E) = \left[\dfrac{1}{g_i} e^{(E - E_F)/(k_BT)} + 1\right]^{-1}$ avec $g_i = 2$, donner la densité n_e des électrons qui occupent à la température T les niveaux donneurs des impuretés non ionisées. En déduire la densité n des électrons qui, issus des impuretés ionisées, peuplent la bande de conduction. Exprimer le résultat en fonction de N_d, E_d, E_g (largeur de la bande interdite) et E_F (énergie de Fermi) ; on choisira l'origine des énergies au sommet de la bande de valence.

b) Après avoir rappelé l'expression de la densité d'états g (E) d'un gaz d'électrons libres enfermé dans un volume unitaire, établir sous forme d'intégrale l'expression générale de la densité n des électrons dans la bande de conduction supposée semi-infinie (expression en fonction de E_F, E_g et de m_e^* : masse effective des électrons dans cette bande).

L'expression ainsi établie est indépendante de la nature du semi-conducteur (dopé ou non) mais le résultat de l'intégration est fonction de la position de l'énergie de Fermi, on envisagera dont par la suite les deux cas limites suivants :

α) Le niveau de Fermi est dans la bande interdite, la fonction de distribution de Fermi s'identifie sensiblement à la fonction de Boltzmann :

$\displaystyle\int_0^\infty \frac{x^{1/2} \cdot dx}{e^{x-\xi} + 1} \approx \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{\xi}$ si $-\infty < \xi \leq 0$: le semiconducteur est non dégénéré.

β) Le niveau de Fermi est situé à une énergie supérieure à 5 k_BT au dessus du bas de la bande de conduction et l'intégrale de Fermi :

$$\Phi_{1/2}(\xi) = \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} \cdot dx}{e^{x-\xi}+1} = \frac{2}{3}\xi^{3/2}$$ si $5 \le \xi < \infty$: le semiconducteur est complétement dégénéré.

c) Montrer que dans le cas d'un semiconducteur non dégénéré, la densité des électrons de conduction peut se mettre sous la forme :

$$n = N_C \exp -(E_g - E_F)/k_BT; \text{ expliciter } N_C.$$

En comparant ce résultat avec celui établi à la question a), donner l'expression de E_F dans l'hypothèse où $8\frac{N_d}{N_c} \cdot e^{E_d/k_BT} \gg 1$.

Pour quelle température T(max), E_F passe par un maximum ? Quelle est alors la valeur de ce maximum E_F (max)?

Pour quelle concentration critique N_d (critique), E_F se confondant avec le bas de la bande de conduction, le semiconducteur devient partiellement dégénéré ?

Evaluer numériquement N_d (critique) pour le silicium avec $E_d = 0{,}02$ eV $m_e^* = 0{,}2m$, puis pour InSb avec $E_d = 10^{-4}$ eV et $m_e^* = 10^{-2}m$.

d) Donner en fonction de E_F et E_g la densité des électrons de conduction d'un semiconducteur complétement dégénéré (hypothèse β). Remarque. Quelle équation doit alors satisfaire l'énergie de Fermi E_F ? Evaluer numériquement, dans Si et InSb, la concentration d'impuretés N_d qui, à la température ambiante (T = 290 °K) place l'énergie de Fermi à $5k_BT$ au-dessus du bas de la bande de conduction. Remarque.

(e, m, ℏ, k)

Solution :

a) $n_e = N_d \cdot f(E) = \dfrac{N_d}{\frac{1}{2}e^{\alpha}+1}$ et $n = \dfrac{N_d}{2e^{-\alpha}+1}$ avec $\alpha = \dfrac{E_g - E_d - E_F}{k_BT}$ (cf. 3b Pb. 4).

b) $g_{el.}(E) = \dfrac{m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{2E}$ et $n = \displaystyle\int_{E_g}^{\infty} g(E) \cdot f(E) \cdot dE = \frac{\sqrt{2}m_e^{*3/2}}{\pi^2\hbar^3}\int_{E_g}^{\infty} \frac{\sqrt{E-E_g}dE}{e^{\frac{E-E_F}{k_BT}}+1}$

c) Semiconducteur non dégénéré.

En posant $(E - E_g)/k_BT = x$, $(E_g - E_F)/k_BT = \xi$, on obtient $n = N_e \exp(E_F - E_g)/kT$ avec

$$N_c = 2\left[\frac{m_e^* \cdot k_BT}{2\pi\hbar^2}\right]^{3/2}$$

En identifiant entre elles les valeurs de n obtenues en a) et c), E_F obéit à : $y^2 + \frac{1}{2}\frac{g}{d}y - \frac{1}{2}\frac{N_d g^2}{N_c d} = 0$ avec $y = \exp(E_F/k_BT)$, $g = \exp(E_g/k_BT)$ et $d = \exp(E_d/k_BT)$.

Ce résultat est conforme à celui déjà établi dans le Pb. 4 qui précède avec sensiblement les mêmes notations.

Dans l'hypothèse où : $8\frac{N_d}{N_c}e^{E_d/k_BT} \gg 1$, $E_F = E_g - \frac{E_d}{2} + \frac{k_BT}{2}\text{Log}\,\frac{N_d}{2N_c}$

E_F passe par un maximum pour :

$$\frac{dE_F}{dT} = 0; \quad \frac{k_B}{2}\text{Log}\,\frac{N_d}{2N_c} - \frac{k_BT}{2}\cdot\frac{N_d}{2N_c}\cdot\frac{2}{N_d}\cdot\frac{dN_c}{dT} = 0,$$

soit $\text{Log}\,(N_d/2N_c) = (T/N_c).\ (dN_c/dT)$ avec $(dN_c/dT) = (3/2).(N_c/T)$

d'où : $\text{Log}(N_d/2N_c) = 3/2$; $(N_d/2N_c) = e^{3/2}$.

$$T\,(\text{Max}) = N_d^{2/3}\cdot\frac{e^1}{2^{1/3}}\cdot\frac{\pi\hbar^3}{m_e{}^*k_B} = 8,15\left(\frac{m}{m_e{}^*}\right)\cdot\left(\frac{N_d}{10^{18}}\right)^{2/3} \text{ avec } N_d \text{ en cm}^{-3}.$$

$$E_F\,(\text{Max}) = E_g - \left(\frac{E_d}{2}\right) + \left(\frac{3}{4}\right)\cdot k_BT(\text{Max}) = E_g - \left(\frac{E_d}{2}\right) + \left(3\frac{e^1}{2^{7/3}}\right)\cdot\left(\frac{\pi\hbar^3}{m_e{}^*}\right)N_d^{2/3}.$$

$$E_F\,(\text{Max}) = E_g - \left(\frac{E_d}{2}\right) + 5,3\cdot 10^{-4}\left(\frac{m_e{}^*}{m}\right)\cdot\left(\frac{N_d}{10^{18}}\right)^{2/3},$$

$$E_F\,(\text{Max}) = E_g \text{ quand } N_d \text{ (critique)} = 2\left(\frac{m_e{}^*}{\pi\hbar^3}\cdot\frac{E_d}{3e^1}\right)^{3/2} \approx 10^{22,5}\left(\frac{m_e^x}{m}\right)^{3/2}\cdot E_d^{3/2}.$$

Silicium : N_d (critique) = $8\cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$, T(Max) = 160 °K.

InSb : N_d (critique) = $3\cdot 10^{13}\text{cm}^{-3}$, T (Max) ≈1°K.

On remarquera que dans les semiconducteurs du groupe III-V tels que InSb, la concentration critique (liée à la faible masse effective et à la faible énergie d'ionisation) est très basse. Compte tenu des difficultés pour obtenir un alliage stoechiométrique, ils se comportent presque toujours comme des semiconducteurs au moins partiellement dégénérés.

d) En posant $(E - E_g/k_BT) = x$ et $(E_F - E_g/(k_BT)) = \xi$, la concentration électronique dans un semiconducteur complétement dégénéré obéit à :

$$n = \int_0^\infty g\,(E)\cdot f\,(E)\cdot dE = \frac{\sqrt{2}m^{*3/2}}{\pi^2\ \hbar^3}(k_BT)^{3/2}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}\cdot dx}{e^{x-\xi}+1} =$$

$$\frac{1}{3\pi^2}\left[\frac{2m_e{}^*k_BT}{\hbar^2}\right]^{3/2}\cdot\left[\frac{E_F - E_g}{k_BT}\right]^{3/2}$$

suivant Ox, se propage dans le sens des z croissants. Elle rencontre en z = 0 un milieu qui occupe le demi espace des $z > 0$ et est caractérisé par μ_0 et par une constante diélectrique relative complexe $\tilde{\varepsilon}_r = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$.

a) A partir des équations de Maxwell, montrer que l'onde transmise dans le diélectrique est de la forme :

$$E_T(z,t) = \bar{E}_T \cdot e^{-\frac{\omega}{c}\chi z} \exp i\left(n\frac{z}{c} - \omega t\right)$$

dans laquelle c représente la vitesse de la lumière dans le vide.

Expliciter l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction χ en fonction de ε_1 et ε_2 après avoir évalué la vitesse de phase v_p et la longueur λ de l'onde dans le milieu considéré.

Montrer que l'intensité de l'onde s'affaiblit suivant une loi de la forme $I = I_0 e^{-\mu z}$ et expliciter le coefficient linéaire d'absorption optique μ en fonction de ω, χ et c.

b) A l'aide des conditions aux limites et après avoir explicité les impédances $Z = E/H$ des ondes incidente, réfléchie et transmise, donner l'expression du coefficient de réflexion en intensité à incidence normale R en fonction de ε_1 et ε_2 puis en fonction de n et χ.

Préciser les valeurs prises par n, χ, μ, R et T = 1 - R dans les hypothèses suivantes $\alpha : \varepsilon_1 > 1$, $\varepsilon_2 = 0$; $\beta : \varepsilon_1 < 0$, $\varepsilon_2 \gg |\varepsilon_1|$; $\gamma : \varepsilon_1 \approx 1$, $\varepsilon_2 \ll \varepsilon_1$.

2°) Modèle de constante diélectrique

On assimile le milieu diélectrique à un ensemble de N atomes par unité de volume immergés dans le vide (ε_0). Soumis à l'action du champ électrique de l'onde $E_0 e^{-i\omega t}$, une fraction « n » des électrons d'un atome tend à s'écarter de la position d'équilibre, chaque électron concerné reste lié à l'ion central (+e) grâce à une force de rappel de la forme : $F_r = -m\omega_T^2 x$ (x représente l'élongation d'un électron, m sa masse et ω_T est une constante) et est soumis à une force de frottement proportionnelle à sa vitesse v : $F_F = -m\gamma v$.

a) Ecrire l'équation différentielle du mouvement d'un électron sous l'action du champ électrique de l'onde. Etablir la solution permanente de son élongation ; en déduire l'expression de la polarisation (par unité de volume) du milieu P et sa constante diélectrique relative $\tilde{\varepsilon}_r$.

– On simplifiera l'écriture en posant $\mathcal{N}e^2/m\varepsilon_0 = \omega_p^2$ avec $\mathcal{N} = nN$.

b) Expliciter les expressions de ε_1 et ε_2, préciser les valeurs prises aux limites $\omega = 0$ et $\omega = \infty$.

c) On se place désormais dans l'hypothèse selon laquelle l'amortissement γ est faible de telle manière que $(\gamma/\omega_T) \ll 1$.

Comment se simplifient les expressions de $\varepsilon_1 - 1$ et ε_2 quand la fréquence excitatrice ω est proche de la fréquence de résonance ω_T.

Tracer les courbes représentatives en précisant la valeur des extréma et la largeur à mi-hauteur de ε_2.

Comment se simplifient les expressions de $\varepsilon_1 - 1$ et ε_2 quand on est loin de la résonance : $|\omega_T - \omega| \gg \gamma$?

d) A partir des résultats précédents, représenter graphiquement, dans le cas limite où $\gamma = 0$, l'évolution de $\varepsilon_1 - 1$ et ε_2 d'une part, n et χ d'autre part.

3°) Approche quantique élémentaire

a) Le milieu considéré est en fait un semiconducteur exempt d'impuretés ayant une bande de valence et une bande de conduction horizontales : $E_v(k) = C$, $E_C(k) = C'$ (C et C' étant des constantes indépendantes du module du vecteur d'onde k des électrons et on posera $E_g = C' - C$); le corps est éclairé par un flux de photons d'énergie $h\nu = \hbar\omega$.

Ecrire les équations de conservation de l'énergie et de l'impulsion quand un photon est susceptible d'être absorbé par un électron.

L'absorption optique est-elle possible quand $\hbar\omega < E_g$?

Quelle est la signification physique (et la valeur) du paramètre ω_T utilisé dans les deux premières parties de ce problème ?

Décrire qualitativement le comportement optique du corps considéré ?

Montrer que les transitions électroniques se font pratiquement sans changement de vecteur d'onde (transitions verticales) si on tient compte du fait que le module du vecteur d'onde des électrons est de l'ordre de $\frac{\pi}{a} \approx 1 \text{Å}^{-1}$, que $E_g \approx 1\,\text{eV}$ et que la bande interdite est directe.

b) Les bandes d'énergies du semiconducteur considéré ne sont plus plates et les densités des états électroniques dans la bande de valence et dans la bande de conduction sont représentés schématiquement sur la figure 40

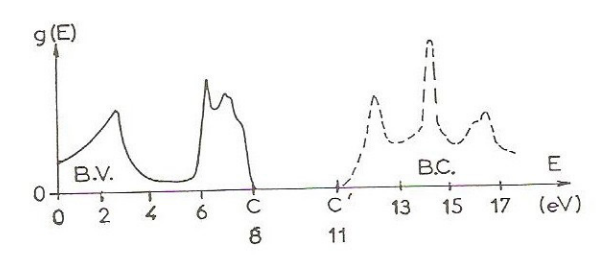


Fig. 40

• Indiquer l'allure de la courbe représentant l'absorption optique de ce corps [ou bien la courbe $\varepsilon_2 = f(\omega)$] en fonction de la fréquence des ondes électromagnétiques incidentes.

A quelle longueur d'onde maximale λ_0 débute l'absorption optique ?

En déduire la couleur du semiconducteur étudié.

Quelle est la valeur approximative de sa constante diélectrique statique $\varepsilon_r(0)$ sachant que sa densité atomique est de l'ordre de $5 \cdot 10^{22}\,\text{cm}^{-3}$, que 4 électrons de valence par atome sont à considérer et en négligeant les autres contributions possibles à ε_r.

$(e, \hbar, m, \varepsilon_0)$

◦ ***Solution :***

1°) a)

$$\left.\begin{array}{l}\overrightarrow{\mathrm{rot}\vec{H}} = \dfrac{\partial\vec{D}}{\partial t} = -i\omega\varepsilon_0\tilde{\varepsilon}_r\vec{E} \\ \overrightarrow{\mathrm{rot}\vec{E}} = -\dfrac{\partial\vec{B}}{\partial t} = \ +i\omega\mu_0\vec{H}\end{array}\right| \rightarrow \text{avec } \vec{E}(z,t) = \vec{E}(z)\exp{-i\omega t}$$

d'où : $\Delta\vec{E} + \dfrac{\omega^2}{c^2}\tilde{\varepsilon}_r\vec{E} = 0$ soit $\dfrac{d^2E_x}{dz^2} + \dfrac{\omega^2}{c^2}\tilde{\varepsilon}_r E_x = 0$.

En posant $(\tilde{\varepsilon}_r)^{1/2} = n + i\chi$ on obtient (en ne retenant que la solution positive qui représente la propagation dans le sens des z croissants) :

$$E_T(z,t) = \bar{E}_T\exp-\frac{\omega\chi}{c}z\ \exp\ i\omega\left(\frac{nz}{c} - t\right)$$

$$= \bar{E}_T\exp-\frac{\omega\chi}{c}z\ \exp\ i\omega\left(\frac{z}{v_p} - t\right)$$

$$= \bar{E}_T\exp-\frac{\omega\chi}{c}z\ \exp\ i2\pi\left(\frac{z}{\lambda} - \frac{t}{T}\right)$$

soit $v_p = \dfrac{c}{n}$, $\lambda = \dfrac{c}{n\nu}$ et, en développant $(\tilde{\varepsilon}_r)^{1/2} = \tilde{N} = n + i\chi$:

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}[\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}]}\ ,\ \chi = \sqrt{\frac{1}{2}[-\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}]}\ ,$$

ou bien $\varepsilon_1 = n^2 - \chi^2$ et $\varepsilon_2 = 2n\chi$.

En outre comme l'intensité est proportionnelle au carré de l'amplitude du champ électrique $\mu = \dfrac{2\omega\chi}{c}$.

b) En introduisant dans une des deux équations de Maxwell, la solution

$E_T = \bar{E}_T\exp i\omega\left(\dfrac{\sqrt{\tilde{\varepsilon}_r}}{c}z - t\right)$, on obtient, pour l'onde transmise dans le diélectrique :

$\bar{E}_T/\bar{H}_T = Z_T = (\mu_0/\varepsilon_0\tilde{\varepsilon}_r)^{1/2}$ et pour les ondes incidentes et réfléchies (dans le vide) :

$\bar{E}_i/\bar{H}_i = Z_0 = (\mu_0/\varepsilon_0)^{1/2}$, $\bar{E}_r/\bar{H}_r = -Z_0 = -(\mu_0/\varepsilon_0)^{1/2}$.

En z = 0, les conditions aux limites s'écrivent : $\bar{E}_i + \bar{E}_r = \bar{E}_t$ et $\bar{H}_i + \bar{H}_r = \bar{H}_t$; soit :

$$r = E_r/E_i = \frac{1 - (Z_0/Z_T)}{1 + (Z_0/Z_T)} = \frac{1 - (\tilde{\varepsilon}_r)^{1/2}}{1 + (\tilde{\varepsilon}_r)^{1/2}} = \frac{1 - n - i\chi}{1 + n + i\chi}\ ;\ R = r\cdot r^x = \frac{(n-1)^2 + \chi^2}{(n+1)^2 + \chi^2}.$$

α) $\varepsilon_2 = 0$, $\chi = \mu = 0$: le milieu n'est pas absorbant;

$n = (\varepsilon_1)^{1/2}$, $R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$, la réflexion est vitreuse, $T = \frac{4n}{(n+1)^2}$.

β) $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$, $n \approx \chi \approx (\varepsilon_2/2)^{1/2}$, $\mu \approx \left(\frac{\omega}{c}\right)(2\varepsilon_2)^{1/2}$:

$$T = 1 - R = \frac{2(2\varepsilon_2)^{1/2}}{1 + \varepsilon_2 + (2\varepsilon_2)^{1/2}}.$$

γ) Comme dans le cas α) : χ et μ sont faibles mais $n \approx 1$, la réflexion est faible et la transmission quasi totale.

2°) a) $m\frac{d^2x}{dt^2} = -eE_0e^{-i\omega t} - m\gamma v - m\omega_T^2 x$.

La solution permanente est de la forme $x = x_0e^{-i\omega t}$, d'où :

$$(-m\omega^2 - im\omega\gamma + m\omega_T^2)\,x_0 = -eE_0 \text{ soit } x_0 = \frac{-eE_0}{m(\omega_T^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}$$

et $\vec{P} = \frac{Ne^2\vec{E}_0}{m(\omega_T^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}$; or $\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E}_0 + \vec{P} = \varepsilon_0\tilde{\varepsilon}_r\vec{E}_0$

d'où $\varepsilon_r = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$.

b) $\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_T^2 - \omega^2)}{(\omega_T^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}$, $\varepsilon_2(\omega) = \frac{\gamma\omega\omega_p^2}{(\omega_T^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}$;

• $\varepsilon_1(0) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_T^2}$, $\varepsilon_2(0) = 0$ sauf quand $\omega_T = 0$,

• $\varepsilon_1(\infty) = 1$, $\varepsilon_2(\infty) = 0$.

c) Quand ω est voisin de ω_T l'approximation $\omega_T^2 - \omega^2 = (\omega_T + \omega)(\omega_T - \omega) \cong 2\omega_T(\omega_T - \omega)$ est licite et on obtient :

$$\varepsilon_1 - 1 \approx \frac{\omega_p^2}{2\omega_T} \cdot \frac{\omega_T - \omega}{(\omega_T - \omega)^2 + (\gamma/2)^2} \quad ; \varepsilon_2 \approx \frac{\omega_p^2\gamma}{4\omega_T} \cdot \frac{1}{(\omega_T - \omega)^2 + (\gamma/2)^2}.$$

Les courbes correspondantes, représentées sur la figure 41, sont des lorentziennes : la fonction ε_2 est paire par rapport à $\omega_T - \omega$ et $\varepsilon_1 - 1$ est impaire; la largeur à mi-hauteur de ε_2 est égale à γ, aux points où se situent les extréma de $\varepsilon_1 - 1$. Enfin ε_2 est maximum à la résonance ($\omega = \omega_T$) et

l'amplitude M de ce maximum est $M = \omega_p^2/\omega_T\gamma$: il peut être très aigu. Loin de la résonance, on peut négliger γ au dénominateur et

$$\varepsilon_1 - 1 = \frac{\omega_p^2}{\omega_T^2 - \omega^2}, \quad \varepsilon_2 = \frac{\omega_p^2\gamma\omega}{(\omega_T^2 - \omega^2)^2}.$$

Dans cette approximation ε_2 est très petit et correspond le plus souvent à $\varepsilon_2 \ll |\varepsilon_1|$

d) A la limite, quand $\gamma = 0$, ε_2 est nul partout sauf pour $\omega = \omega_T$:

$\varepsilon_2(\omega) = A\frac{\omega_p^2}{\omega^2}\delta(\omega - \omega_T)$. A l'aide des relations de Kramers et Krönig (cf. Pb IV-5) on peut montrer que la constante A est égale à $\frac{\pi}{2}$. Les évolutions de $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ d'une part et de $\tilde{N} = n + i\chi$ d'autre part sont représentées sur les figures 41.

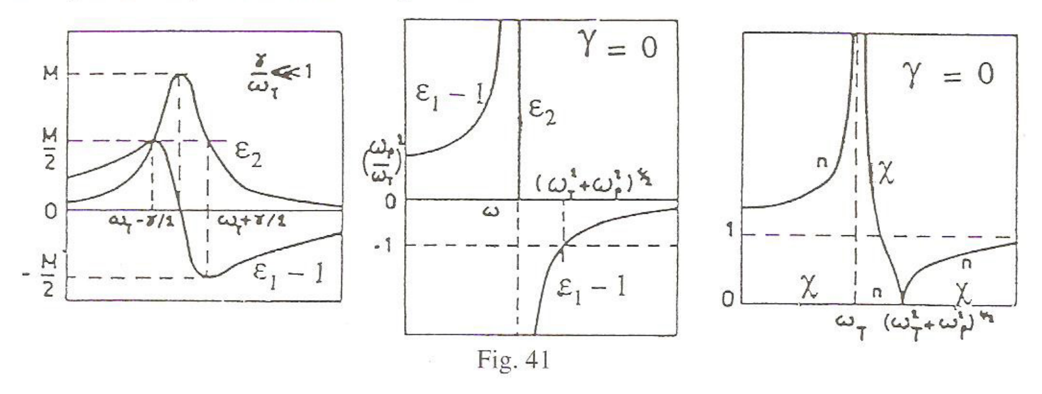


Fig. 41

3°)

a) En appelant E_i et $\vec{k}_i$ l'énergie et le vecteur d'onde d'un électron avant l'absorption d'un photon, E_f et $\vec{k}_f$ les mêmes grandeurs après absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ et de vecteur d'onde $\frac{h\nu}{c} = \frac{\hbar 2\pi}{\lambda}$, la conservation de l'énergie et de l'impulsion imposent les relations :

$$E_f = E_i + h\nu \; ; \quad \hbar\vec{k}_f = \hbar\vec{k}_i + \hbar\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)\vec{u}.$$

Ces relations ne peuvent être satisfaites que si l'état final est autorisé. Quand $\hbar\omega$ est inférieure à E_g, l'énergie finale de l'électron se situe dans la bande interdite et l'absorption ne saurait avoir lieu : le corps considéré est transparent pour toutes les radiations électromagnétiques correspondantes $(\mu = \varepsilon_2 = 0)$. L'absorption ne débute (et ici ne finit) que pour $h\nu = E_g$, soit $\hbar\omega_T = E_g$, on se trouve alors dans le cas 2°d étudié ci-dessus où ε_2 prend la forme d'une fonction delta : la réflexion est vitreuse pour ω situé en deçà de $\omega_T = E_g/\hbar$, la transmission est totale pour ω situé au delà de $(\omega_T + \omega_p^2)^{1/2}$.

Quand $h\nu = 1$ eV, le vecteur d'onde des photons $|k_p| = 2\pi/\lambda = \frac{2\pi}{12400}$ Å^{-1} = $5 \cdot 10^{-4}$ Å^{-1} est beaucoup plus petit que le vecteur d'onde des électrons ($0 < |k| < 1$Å^{-1}) : dans le diagramme des bandes $E = f(\vec{k})$, les transitions électroniques sont verticales car elles se font sans changement notable du vecteur d'onde $|k_f| \approx |k_i|$. Pour les transitions indirectes : voir Ex. n° 28.

b) Les niveaux électroniques initiaux (BV) et finaux (BC) n'étant plus discrets, on doit observer une bande d'absorption qui va débuter à $h\nu = E_g = E_{c'} - E_c = 3$ eV. En négligeant les règles de sélection, $\mu(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ doivent refléter l'évolution du produit de convolution de $g_{VB}(E)\,dE$ par $g_{CB}(E')\,dE'$, donnant en particulier un premier maximum à l'énergie E qui sépare le dernier maximum de BV du ler maximum de BC. Comme dans cette région $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$: $\mu \propto \omega\sqrt{\varepsilon_2}$, les structures de ε_2 se reflètent sur μ, mais avec une pondération qui varie avec $h\nu$ — voir commentaire n°2 pour les détails —. La figure 42 donne l'allure prévisible de $\varepsilon_2(\omega)$ et de $\varepsilon_1(\omega)$ en tenant compte des transitions les plus probables situées à $h\nu = 5$ eV (de BV : 7eV vers BC : 12 eV) ; à $h\nu = 7$-8 eV (de BV : 7 eV vers BC : 14 eV) ainsi qu'à $h\nu \approx 10$ eV (de BV : 2 eV vers BC : 12 eV et de BV : 7 et vers BC : 17 eV).

• $\lambda_0 = \frac{\hbar c}{E} = 4100$ Å; cela correspond à la fin du violet et au proche ultra-violet : le corps est transparent pour toutes les radiations qui constituent le spectre visible; il est donc incolore.

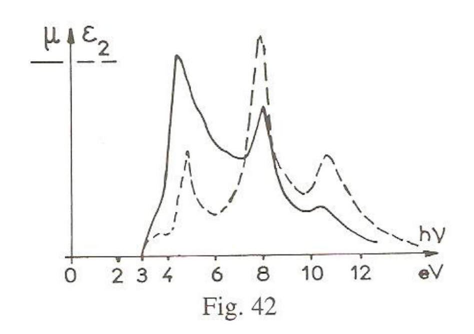


Fig. 42

• $\varepsilon_r(0) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_T^2}$ (cf. question 2b).

Compte tenu de la densité électronique, $\hbar\omega_p$ est sensiblement égal à 16 eV et, en prenant comme transition d'énergie moyenne $\hbar\omega_T \approx 6$eV, on obtient $\varepsilon_1(0) \approx 8$.

Il ne s'agit en fait que de la contribution électronique à $\varepsilon_1(0)$ — cf. Ex. n° 25 —.

Commentaires

1°) En posant $\omega_T = 0$, les résultats obtenus dans la 2° partie du présent exercice s'identifient à ceux du problème IV-5 relatif au plasma des électrons libres; ils montrent en particulier que, quand $\gamma = 0$, ε_2 n'est pas partout nul (ce qui entraînerait $\varepsilon_1(\omega) = 1$: *cf.* commentaire Pb IV-5) puisqu'il n'est pas nul à l'origine (valeur limite de $\frac{\pi}{2}\frac{\omega_p^2}{\omega_T}\delta(\omega - \omega_T)$ quand $\omega_T \to 0$).

2°) Dans la 3° partie, nous avons vu que les transitions électroniques n'étaient pas équiprobables mais qu'elles dépendaient de la densité des états dans la bande de valence et dans la bande de conduction. En utilisant la mécanique quantique on obtient (*cf.* Greenaway et Harbeke cité : Pb. IV-5) :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\pi e^2}{m^2 \varepsilon_0 \omega^2} \int_{BZ} \frac{2dk}{(2\pi)^3} \left|\vec{e} \cdot \vec{M}_{vc}\right|^2 \delta\left[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega\right] ;$$

moyennant certaines approximations concernant les éléments de matrice $|M_{vc}|$ qui décrivent les probabilités de transition électronique entre l'état initial et l'état final, on peut montrer que ε_2 est proportionnel à l'intégrale de surface

$$J_{vc} = \frac{2}{(2\pi)^3} \iint_{E_c - E_v = cst} \frac{dS}{|\nabla_k (E_c - E_v)|}$$

qui fait intervenir la densité d'états conjointe entre la bande de valence et la bande de conduction. Les transitions les plus probables se situent aux points critiques de la zone de Brillouin (points de Van Hove) pour lesquels $\nabla_k (E_c - E_v) = 0$ et correspondent donc souvent aux points où les courbes E = f (k) sont en contact avec la zone de Brillouin (pour lesquels $\nabla_k E = 0$).

Le calcul théorique de la structure de bande d'un semiconducteur ou d'un isolant permet donc d'évaluer la position de ces points critiques et donc de prévoir ses propriétés optiques dans le visible et l'ultraviolet. Réciproquement l'expérimentateur qui, par la mesure du pouvoir reflecteur ou du spectre des pertes d'énergie caractéristiques, aura obtenu l'évolution expérimentale de $\varepsilon_2(\omega)$ pourra vérifier la validité des calculs de structure de bande trouvés dans la littérature et interpréter ses propres résultats. (Le problème n°10 illustre ces confrontations appliquées au graphite).

Il sera aidé dans sa démarche par des considérations de symétrie et l'emploi de règles de sommes (déduites de considérations quantiques et des relations de Kramers et Krönig) telles que :

$$\int_0^\infty \omega \varepsilon_2(\omega)\, d\omega = \frac{\pi}{2}\omega_p^2 \quad \text{ou} \quad \varepsilon_1(0) = 1 + \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\omega} d\omega .$$

Pour les notions du présent problème conduisant à $\varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ et $n + i\chi$, voir la remarque technique de l'ex. IV 29. La partie imaginaire de l'indice est représentée ici par χ et non k comme antérieurement (risque de confusion avec le symbole du vecteur d'onde).

• Problème n°7 : La jonction p-n

Soit, à la température ambiante, une diode à jonction p-n au germanium dopé par p_1 atomes accepteurs (par unité de volume) pour la région p et par n_2 atomes donneurs (par unité de volume) pour la région n : les indices 1 et 2 désignent respectivement les régions p et n; la concentration des atomes d'impuretés est uniforme dans chacune des deux régions et toutes les impuretés sont ionisées. En outre la jonction p-n est plane et abrupte et la fonction potentiel V(x) en un point M est uniquement fonction de l'abscisse x repérée par rapport à un axe perpendiculaire au plan de la jonction et dont l'origine 0 se situe à l'interface entre la région 1 (x < 0) et la région 2 (x > 0).

1°) Courant de diffusion et barrière de potentiel

a) Préciser la nature des courants qui apparaissent quand on met un semiconducteur « p » en contact avec un semiconducteur « n ». Justifier qualitativement le fait que la distribution électrostatique des charges puisse, à l'équilibre, avoir l'allure représentée sur la fig. 43.

A l'aide de la relation d'Einstein ($\frac{D}{\mu} = \frac{kT}{e}$, D coefficient de diffusion, μ : mobilité, e : valeur absolue de la charge de l'électron), donner l'expression de la différence de potentiel de contact U_0 [$U_0 = V(x_2) - V(-x_1)$] qui s'établit entre la région p et la région n en l'absence de polarisation extérieure.

Expliciter ce résultat d'abord en fonction de n_2, p_1 et n_i ($n_i^2 = n_1 p_1$) puis en fonction de conductibilité électrique σ_p et σ_n des régions 1 et 2.

b) Evaluer numériquement U_0, n_2 et p_1 avec $\sigma_p = 100\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, $\sigma_n = 1\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$,

$$n_i = 2,5 \cdot 10^{13} cm^{-3},\ \mu_p = 1700\ cm^2/V \cdot s,\ \mu_n = 3600\ cm^2/V \cdot s.$$

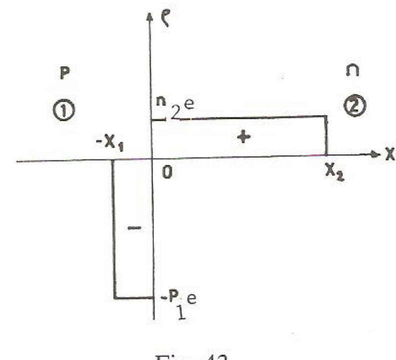


Fig. 43

c) A l'aide de considérations purement électrostatiques, donner l'évolution du champ interne E (x) puis de potentiel V(x); courbes représentatives (on prendra V = 0 pour x = 0) et expression de U_0?

d) Application numérique : La constante diélectrique relative ε_r du germanium étant égale à 16, préciser la largeur $d = x_2 + x_1 \cong x_2$ de la zone de transition et la valeur E_M du champ électrique maximal.

2°) Polarisation inverse : capacité de jonction

On applique à la jonction une tension continue –U en reliant le pôle négatif au côté p et le pôle positif au côté n :

a) Quelle est la nouvelle largeur de la zone de transition (en supposant que la concentration électrostatique des charges reste conforme à la représentation de la figure 43).

b) Soit S la section droite de la jonction : évaluer la charge + Q stockée côté n, $0 \le x \le x_2$.

c) La tension –U fluctue avec une amplitude u autour de la valeur $-U_1$ soit $-U = -U_1 \pm u$ avec $u \ll U_1$. Donner l'expression de la capacité différentielle $C_j = \dfrac{dQ}{dU}$ pour $U = U_1$.

d) En utilisant les données numériques précédentes, évaluer la capacité C_j pour $S = 1 mm^2$, $-U_1 = -5$ volts et $U_1 = 0$. Indiquer l'allure de la courbe $C_j = f(-U_1)$.

e) La tension u étant sinusoïdale de pulsation ω, montrer que le courant i circulant dans la diode comporte des termes de pulsation 2ω. Evaluer le poids de cet harmonique par rapport au fondamental. Remarques.

3°) Polarisation dans le sens direct

a) A l'aide du résultat 1c, représenter schématiquement la position énergétique des bandes de valence et de conduction côté p et côté n, ainsi que la position du niveau de Fermi quand la diode n'est pas polarisée — on admettra que le niveau de Fermi E_F se trouve dans la bande interdite —.

b) On polarise la diode par une tension continue U appliquée dans le sens direct. Quelles sont les modifications apportées au diagramme de bande ci-dessus. A partir de ce diagramme et à l'aide de la statistique de Fermi Dirac simplifiée, justifier l'expression suivante qui relie le courant qui circule dans la diode en fonction de la tension appliquée : $i = i_s (e^{eU/k_B T} - 1)$. Que changer au résultat si U est négatif ?

Donner l'allure de la courbe caractéristique, $i = f(U)$, et préciser les valeurs du courant qui circule dans la diode à la température ambiante quand $U = 0{,}5$ volt et $U = -0{,}5$ volt (on prendra $i_s = 10\mu A$).

Pourquoi le résultat obtenu avec $U = 0{,}5$ volt est-il irréaliste?

c) $U = u_0 \cos \omega t$ avec $U_0 \ll kT/e$. Préciser le poids de l'harmonique 2ω vis-à-vis du fondamental dans l'expression du courant circulant dans la diode.

(e, ε_o, k_B)

Solution :

1°) a) Quand on met en contact un semiconducteur dopé p avec un semiconducteur dopé n, le fort gradient des concentrations (de porteurs mobiles) qui existe au niveau de l'interface crée un courant de diffusion $\vec{i}_p = -eD_p \overrightarrow{\text{grad}}\ p$ qui circule de 1 vers 2 et qui tend à appauvrir en trous la région p proche de l'interface.

De la même façon un flux d'électrons va diffuser en sens inverse, donnant naissance à un courant $\vec{i}_n = eD_n \overrightarrow{\text{grad}}\ n$ et à un appauvrissement, côté n, en électrons. Les deux parties de la jonction étant initialement neutres (électrostatiquement), vont être chargées négativement pour la région p, positivement pour la région n : à l'équilibre, la double couche - + bloque toute diffusion ultérieure par la création d'un champ électrique interne $\vec{E}$ (et donc d'une différence de potentiel de contact) : les courants résultants sont nuls.

$$i_n = ne|\mu_n|\vec{E} + eD_n \overrightarrow{\text{grad}}\ n = 0,\ i_p = pe\mu_p \vec{E} - eD_p \overrightarrow{\text{grad}}\ p = 0.$$

En explicitant i_n et à l'aide de la relation d'Einstein, on obtient :

$$E_x = -\frac{kT}{e} \cdot \frac{dn}{dx} \cdot \frac{1}{n}\ ;\ V = \frac{k_B T}{e} \text{Log}\ n$$

soit $U_0 = \frac{kT}{e} \text{Log} \frac{n_2}{n_1} = \frac{kT}{e} \text{Log} \frac{n_2 p_1}{n_i^2}$.

Les régions 1 et 2 étant dopées, leur conductibilité électrique est due à un seul type de porteurs :

$$\sigma_n = n_2 e \mu_n\ ,\quad \sigma_p = p_1 e \mu_p\ ,$$

d'où $U_0 = \frac{kT}{e} \text{Log} \frac{\sigma_n \cdot \sigma_p}{n_i^2 \cdot e^2 \cdot \mu_p \mu_n}$.

b) $U_0 = 0{,}3$ volt, $p_1 = 3{,}6 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $n_2 = 1{,}7 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$.

c) $$\text{div} E = \frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left| \begin{array}{l} \dfrac{dE}{dx} = -\dfrac{p_1 e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \text{ soit } E = -\dfrac{p_1 e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} x + b_1 \text{ pour } -x_1 < x < 0 \\ \dfrac{dE}{dx} = \dfrac{n_2 e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \text{ soit } E = \dfrac{n_2 e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} x + b_2 \text{ pour } 0 < x < x_2 \end{array} \right.$$

c) $C_j = \dfrac{dQ}{dU} = \left[\dfrac{\varepsilon_0\varepsilon_r n_2 e}{2(U_0 + U_1)}\right]^{1/2} S$.

d) $U_1 = 0$, $C_j = 320$ pF.

$U_1 = 5$v, $C_j = 60$ pF.

e) D'après 2°b, Q est de la forme $\alpha(U_1 + u)^{1/2}$ soit, avec un développement limité :

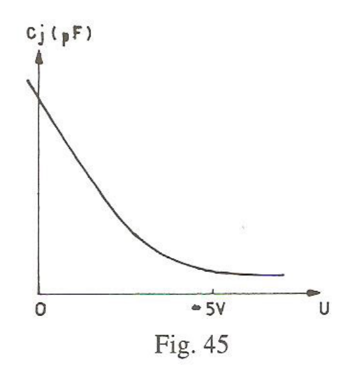


Fig. 45

$$Q = \alpha U_1^{1/2}\left(1 + \frac{u}{U_1}\right)^{1/2} \approx \alpha U_1^{1/2}\left[1 + \frac{u}{2U_1} - \frac{1}{8}\frac{u^2}{U_1^2} + \ldots\right]$$

$$i = \frac{dQ}{dt}\alpha U_1^{1/2}\left[\frac{u_0\omega}{2U_1}\cos\omega t - \frac{u_0}{4U_1^2}\omega \ \sin\omega t \ \cos\omega t + \ldots\right]$$

avec $u = u_0 \sin\omega t$. En tenant compte de ce que : $\sin\omega t \cdot \cos\omega t = (1/2) \cdot \sin 2\omega t$, on obtient $\dfrac{i(2\omega)}{i(\omega)} = \dfrac{1}{4}\dfrac{u_0}{U_1}$.

Les diodes à capacité variable (varicap) peuvent servir de générateurs d'harmoniques de rang élevé en télécommunications.

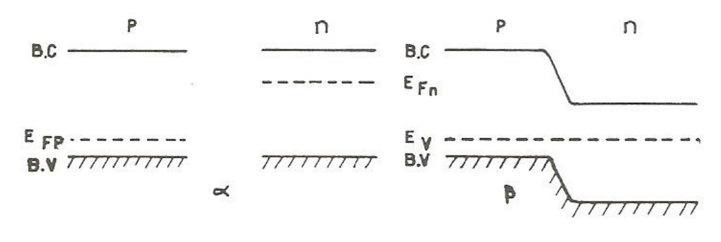


Fig. 46

La figure 46 représente le diagramme des énergies potentielles électroniques :

α) Avant contact des parties p et n.

β) Après contact (U(ext) = 0).

Après contact, les niveaux de Fermi s'alignent et $E_{F_p} - E_{F_n} = -eU_0$ dans laquelle U_0 représente la différence de potentiel de contact calculée en 1a et b (noter le changement de signe quand on passe du potentiel à l'énergie potentielle).

A partir de l'expression $E_{F_p} = \dfrac{Eg}{2} + \dfrac{k_B T}{2} \text{ Log } \dfrac{N_v}{N_c} \dfrac{n_1}{p_1}$ (voir Ex. n° 14) et de l'expression équivalente pour E_{Fn} on retrouve bien l'expression de U_o établie en 1a.

b) Voir figure 47

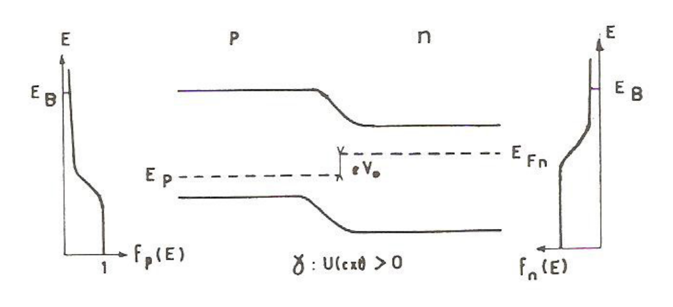


Fig. 47

Quand la diode est polarisée dans le sens direct, le niveau E_{F_n} est décalé de la quantité eU_0 par rapport à E_{F_p}.

Le nombre d'électrons susceptibles de diffuser de n vers p est proportionnnel à :

$$f_n(E_B) = \frac{1}{e^{(E_B - E_{Fn})/(k_B T)} + 1} \approx e^{(E_{Fn} - E_B)/k_B T}$$

alors que le nombre d'électrons susceptibles de diffuser de p vers n est proportionnel à :

$$f_p(E_B) = \frac{1}{e^{(E_B - E_{Fp})/k_B T} + 1} \approx e^{(E_{Fp} - E_B)/k_B T} ,$$

le courant électronique résultant est donc sensiblement proportionnel à :

$$f_n(E_B) - f_p(E_B) = e^{(E_{F_p} - E_B)/k_B T} (e^{eU/k_B T} - 1) \text{ d'où } i = i_s(e^{eU/k_B T} - 1) .$$

On devrait ajouter la contribution des trous mais la relation finale ne serait pas modifiée.

La relation obtenue est algébrique et valable aussi bien quand U est positif que négatif.
Si U = 0,5 eV, i (0,5v) $\approx I_s (e^{20} - 1) \approx I_s e^{20} \approx$ 5.000 A.

Ce résultat n'est pas réaliste car il faut tenir compte de la chute ohmique de tension dans les régions p et n (ici surtout n) ce qui fait que la tension de part et d'autre de la jonction est bien plus faible que la tension appliquée aux bornes de la diode : si par exemple S = 1 mm^2 et e = 0,1 mm, R ≈ 1Ω et i(0,5v) = 0,25 A. Comme pour la diode Gunn (Fig. 32 Ex. n° 30) le point de fonctionnement sera déterminé à l'aide d'une construction graphique où il résultera de l'intersection de la caractéristique de la diode i = f (U) avec la droite U = E –Ri (voir figure 48).

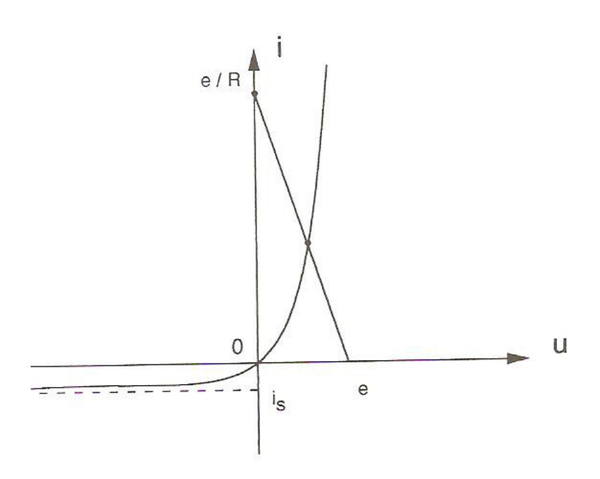


Fig. 48

$U = -0{,}5eV$; $i\,(-0{,}5v) = i_s\,(e^{-20} - 1) \approx -i_s = 10\mu A$.

c) $\dfrac{i}{i_s} = e^{u/U_T} - 1 \approx \dfrac{u}{U_T} + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{u}{U_T}\right)^2 + \ldots$ avec $U_T = kT/e$ et $u = u_0 \cos\omega t$.

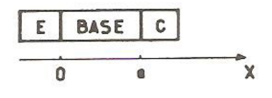
En explicitant le terme quadratique, on obtient :

$$\frac{1}{2}\cdot\frac{u_0^2}{U_T^2}\cdot\frac{1}{2}\cos\,(2\omega t + 1) \quad \text{d'où} \quad \frac{i\,(2\omega)}{i\,(\omega)} = \frac{u_0}{4U_T}.$$

La caractéristique I = f(V) est fortement non linéaire ce qui permet d'utiliser cette propriété pour la génération d'harmonique 2ω, 3ω, etc.

• Problème n°8 : Le Transistor

Schématiquement, un transitor est constitué par une base d'épaisseur a, matériau pauvre en électrons, où se déroulent des phénomènes de diffusion de charges électriques et qui est comprise entre un émetteur et un collecteur riches en électrons (fig. ci-dessous). Dans tout ce qui suit, on ne considérera qu'une seule dimension représentée par l'axe des x et on ne s'intéressera qu'aux phénomènes physiques se passant dans la base.



Le courant électrique est exclusivement assuré par des électrons dont le nombre n par unité de longueur (densité de porteurs) est contrôlé par deux phénomènes :

– d'une part un phénomène de disparition (recombinaison avec des ions positifs). Le nombre de porteurs par unité de longueur disparaissant de ce fait par unité de temps vaut $\dfrac{n - n_0}{\tau}$, où n_0 et τ sont deux constantes caractéristiques de la base ;

– d'autre part un phénomène de diffusion reliant en chaque point d'abscisse x l'intensité I du courant électrique traversant la section droite de la base à la dérivée $\frac{\partial n}{\partial x}$ de la densité de porteurs par unité de longueur, au moyen de la relation : $I = qD\frac{\partial n}{\partial x}$,

où D est la constante de diffusion et q la valeur absolue de la charge de l'électron.

1°) Démontrer que l'équation générale vérifiée par la densité de porteurs dans la base est :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{n_0 - n}{\tau} + D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}.$$

2°) Par ailleur on signale qu'à l'équilibre thermodynamique la densité de porteurs n par unité de longueur est donnée par $n(x, t) = N \exp\left(-\frac{q\varphi(x, t)}{k_B T}\right)$, où N est une constante, k_B la constante de Boltzmann, T la température absolue, et $\varphi(x, t)$ un potentiel électrique convenable tel que :

– lorsque l'ensemble de la base est à un potentiel électrique constant et uniforme (équilibre électrique), φ prend la valeur constante φ_0 et n prend la valeur n_0 ;

– lorsque l'on établit entre l'émetteur et la base (en x = 0) une différence de potentiel V_E, le nombre de porteurs en x = 0 est alors donné par l'expression ci-dessus où l'on prend $\varphi = \varphi_0 - V_E$;

– lorsque l'on établit entre le collecteur et la base (en x = a) une différence de potentiel V_C en sens inverse de la précédente, et telle que la valeur de φ soit positive et très grande, la densité de porteurs n par une unité de longueur est alors égale à zéro en x = a.

Exprimer en fonction de n_0, V_E et T le nombre de porteurs en x = 0 ainsi qu'en x = a (en fonction de V_C).

3°) On étudie maintenant le fonctionnement du transistor en régime continu permanent. V_E est alors constant (différence de potentiel continue).

a) Ecrire l'équation vérifiée par n, en posant $L = (\tau D)^{1/2}$. Déterminer l'expression n (x) en fonction des paramètres n_0, V_E, T, a, L. Quelle est l'interprétation physique de L ?

b) Calculer l'intensité I (x) du courant électrique dans la base. On désignera par I_E et I_C les valeurs de l'intensité respectivement en x = 0 et en x = a. Calculer le gain statique $\alpha_0 = I_C/I_E$ en fonction de a et L en supposant que a est très petit devant L et que qV_E est très grand devant k_BT.

4°) On superpose maintenant à la différence de potentiel V_E de la question précédente une petite différence de potentiel v sinusoïdale :

$$v = v_E \exp(i\omega t).$$

a) En supposant que qv_E est très petit devant k_BT, écrire les conditions aux limites en x = 0 et en x = a pour la densité de porteurs n.

b) Calculer le terme dépendant du temps $n_1(x, t)$ de la densité de porteurs. On posera pour simplifier :

$$\beta^2 = \frac{1 + i\omega\tau}{L^2}.$$

c) Calculer, comme précédemment, les courants alternatifs i_E en x = 0 et i_C en x = a. Calculer le gain dynamique défini par $\alpha = i_C/i_E$. Si a est très petit devant L et pour des fréquences faibles ($\omega\tau$ petit devant 1), comment se simplifie α. Quelle est l'interprétation physique de la partie imaginaire de α ?

d) Calculer la pulsation ω_1 pour laquelle le module du gain dynamique s'écarte de 10% du gain statique α_0.

Enoncé partiel du concours d'entrée aux ENS 1975.

Solution :

1°) On considère un élément de longueur compris entre x et x + dx : le flux des particules (par unité de surface) qui, portées par le courant de diffusion, traversent la paroi de côté x pendant un intervalle de temps unitaire est $D \cdot \partial n(x)/\partial x$ alors que le flux sortant est : $D\frac{\partial}{\partial x}\left[n + \left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)dx\right]$ et la densité de porteurs se recombinant entre x et x + dx est : $\frac{n-n_0}{\tau}dx$. En faisant le bilan on obtient : $\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{n_0 - n}{\tau}$. Résultat que l'on peut atteindre directement par la loi de conservation de la quantité d'électricité : $\operatorname{div} j + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$.

2°) Les conditions aux limites imposent successivement :

$$n_0 = N \exp -(q\varphi_0)/(k_B T) \text{ d'où } N = n_0 \exp(q\varphi_0/k_B T).$$

• En x = 0, la densité n (0) est telle que :

$$n(0) = N \exp -q(\varphi_0 - V_E)/(k_B T) = n_0 \exp + (qV_E/k_B T)$$

• En x = a, la densité n (a) est telle que :

$$n(a) = N \exp -q(\varphi_0 + V_C)/(k_B T) \approx 0 .$$

3°) a) En régime permanent, $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$, et l'expression établie en 1°) devient : $\partial^2 n/\partial x^2 - n/L^2 = -n_0/L^2$ avec $L^2 = D\tau$, soit $n(x) = A \exp -\frac{x}{L} + B\exp\frac{x}{L} + n_0$.

Quand x = 0, $n(0) = n_0 \exp\frac{qV_E}{k_B T} = A + B + n_0$ d'où $A + B = n_0\left[\exp\left(\frac{qV_E}{k_B T}\right) - 1\right]$

et quand x = a, $n(a) = 0 = A\exp -\frac{a}{L} + B\exp\frac{a}{L} + n_0$.

Les constantes d'intégration A et B sont donc telles que :

$$A = \frac{n_0[\exp(qV_E/k_B T) - 1 - \exp-(a/L)]}{1 + \exp-\frac{2a}{L}} \; ; B = \frac{n_0[\exp(qV_E/k_B T) - 1 - \exp(a/L)]}{1 + \exp\frac{2a}{L}}$$

L est la longueur de diffusion des particules.

b) $I(x) = qD\dfrac{\partial n}{\partial x} = \dfrac{qD}{L}\left(-A\exp-\dfrac{x}{L} + B\exp\dfrac{x}{L}\right)$

avec $I_E = \dfrac{qD}{L}(-A+B)$ et $I_C = \dfrac{qD}{L}\left[-A\exp\left(-\dfrac{a}{L}\right) + B\exp\left(\dfrac{a}{L}\right)\right]$.

A l'aide des expressions et des constantes d'intégration évaluées plus haut, on obtient :

$$\alpha = \frac{e^{qV_E/k_BT} - 1 + \mathrm{ch}(a/L)}{(e^{qV_E/k_BT} - 1)\,\mathrm{ch}(a/L) + 1}$$

soit, en tenant compte des approximations suggérées :

$$\alpha \approx \frac{1}{\mathrm{ch}\dfrac{a}{L}} \approx \frac{1}{1 + \dfrac{a^2}{2L^2}} .$$

4°) a) En remplaçant V_E par $V_E + v$, la condition (2°) à la limite $x = 0$ devient :

$$n(0) = n_0 \exp\frac{q(V_E + v)}{k_BT} \approx n_0[(1 + qv/k_BT)]\exp(qV_E)/(k_BT) .$$

b) Le terme dépendant du temps sera de la forme : $n_1(x, t) = f(x).\exp i\omega t$ et il doit satisfaire à l'équation de conservation (1° question) qui devient :

$$i\omega f = -\frac{f}{\tau} + D\frac{d^2f}{dx^2} \text{ ou } \frac{d^2f}{dx^2} - \frac{i\omega\tau + 1}{L^2}f = 0 \text{ soit } \frac{d^2f}{dx^2} - \beta^2 f = 0.$$

On a donc $f = C\exp-\beta x + E\exp\beta x$ et $n_1(x, t) = C\exp(i\omega t - \beta x) + E\exp(i\omega t + \beta x)$.

Cette solution dépendante du temps doit satisfaire aux conditions aux limites

$$n_1(0, t) = n_0\frac{qve^{i\omega t}}{k_BT}\cdot\exp\frac{qV_E}{k_BT} \text{ et } n_1(a, t) = 0.$$

c) L'expression du courant sinusoïdal i (x) sera donné par :

$$i(x) = qD\frac{\partial n_1}{\partial x} = qD[-\beta C\exp(i\omega t - \beta x) + \beta E\exp(i\omega t + \beta x)]$$

soit $i(E) = i(0) = qD\beta[E - C]\exp(i\omega t)$,

$i_C = i(a) = qD\beta[-C\exp-\beta a + E\exp(\beta a)]\exp(i\omega t)$.

$\dfrac{i_C}{i_E} = \alpha = \dfrac{-C\exp-\beta a + E\exp\beta a}{E - C}$ avec (conditions aux limites)

$$C + E = n_0\frac{qv}{k_BT}\exp\frac{qV_E}{k_BT} \quad \text{et} \quad Ce^{-\beta a} + Ee^{\beta a} = 0.$$

On obtient $\alpha(\omega) = 2\dfrac{\mathrm{sh}\,\beta a}{\mathrm{sh}\,2\beta a} \cong \dfrac{1 + (a^2/6L^2)(1 + i\omega\tau)}{1 + \dfrac{2}{3}\dfrac{a^2}{L^2}(1 + i\omega\tau)}$,

— résultat qui, quand ω est nul, s'identifie bien à l'expression établie en 3°).

La partie imaginaire de α représente le retard de I_C sur I_E dû à la durée de recombinaison des porteurs minoritaires; on peut traiter ce phénomène en introduisant la notion de capacité (de diffusion) émetteur-base.

d) $\dfrac{|\alpha(\omega_1)|^2}{\alpha^2(0)} = 0{,}81$ quand $\omega_1\tau = 0,75\dfrac{L^2}{a^2}$.

- **Problème n°9 : Etats électroniques dans les puits quantiques et les super-réseaux semiconducteurs**

On considère un gaz d'électrons à 3 dimensions susceptibles de se propager librement (avec une masse effective m^x) dans le plan xOy mais limités dans l'intervalle $0 \le z \le d$ par l'existence de deux barrières de potentiel (supposées infinies) en z = 0 et z = d.

1°) En appliquant les conditions aux limites cycliques (B.V. K) de période L suivant x et y les conditions aux limites fixes en z = 0 et z = d, donner l'expression de la fonction d'onde de ces électrons et caractériser la quantification des composantes du vecteur d'onde k (soit k_x, k_y et k_z) par les nombres quantiques n_x, n_y et n_z. Quelle condition est imposée sur n_z ?

Donner l'expression de l'énergie quantifiée de ces électrons et préciser la valeur minimale E_1 de cette énergie.

2°) En se limitant provisoirement aux mouvements des électrons suivant z ($k_x = k_y = 0$), donner l'expression littérale puis la valeur numérique (en eV) des 3 premiers niveaux d'énergie autorisés soit E_1, E_2, E_3 avec d = 100 Å et m^x (As Ga) = 0,066 m.

3°) Considérant que $d \ll L$, donner l'allure des courbes de dispersion suivant les directions parallèles, $k_{//}$, et perpendiculaire, k_z, au plan xOy.

Décrire le remplissage progressif des niveaux autorisés. Préciser, en particulier, les conditions (sur n_x et n_y) du passage de $n_z = 1$ à $n_z = 2$. En déduire l'allure de la courbe de densité d'états g(E).

4°) En réalité les électrons étudiés ci-dessus sont les électrons dans la bande de conduction d'un semiconducteur SC_1 de largeur de bande interdite E_{g1} et d'épaisseur d qui est encadré (puits quantique) par un semiconducteur SC_2 de largeur de bande interdite E_{g2}. Les deux semiconducteurs en contact ont le même potentiel de référence (niveau du vide) par rapport auquel on situe, (à l'aide de leur affinité électronique respective, $e\chi_1$ et $e\chi_2$) le bas des bandes de conduction.

Représenter la position des minima de la bande de conduction et maxima de la bande de valence quand on parcourt la structure $SC_2/SC_1/SC_2$ suivant z. On prendra pour exemple la structure AlAs/GaAs/AlAs avec (en eV) E_g (GaAs) = 1,43; E_g (AlAs) = 2,16 ; $e\chi$ (GaAs) = 4,07; $e\chi$ (AlAs) = 3,5.

Préciser en particulier la hauteur de la barrière de potentiel à l'interface SC_2/SC_1. Positionner sur le diagramme les états d'énergie E_1, E_2, E_3 évalués précédemment (en supposant que la hauteur finie de la barrière n'influence pas sensiblement la position établie en 2°).

Indiquer aussi la position E_1 (t), des trous dans GaAs, compte tenu de leur masse effective $m^x(t) = 0{,}68$ m. En déduire l'énergie des radiations susceptibles d'être émises par GaAs.

5°) Représenter le diagramme des niveaux d'énergie quand on traverse une hétérostructure du type GaSb/InAs/GaSb. On prendra, en eV, E_g (GaSb) = 0,81; E_g (In As) = 0,42; $e\chi$ (Ga Sb) = 4,06 et $e\chi$ (In As) = 4,9.

Préciser les régions de l'espace où seront localisés les électrons puis les trous dans une telle structure.

6°) On considère maintenant une succession de puits quantiques de largeur L_1, distants de L_2 résultant de la juxtaposition de multicouches alternées de composition identique à celles étudiées en 4° : AlAs/ GaAs/AlAs/GaAs/ avec $L_1 = L_2 = 100$ Å. Pouvez-vous donner l'allure approximative de la relation de dispersion des électrons de conduction de GaAs se propageant le long de l'axe Oz et donner un ordre de grandeur de la largeur maximale ΔE_m de la 1ère sous bande d'énergies autorisées en tenant compte des limites de la zone de Brillouin des super-réseaux (on notera que L_1 et $L_2 \gg a$ puisque a (GaAs) = 5,65 Å).

Solution :

1°) Voir Ex.IV.1 à 4 et surtout IV 7 (objet4) : $\phi = A \sin k_z z \cdot \exp i (k_x x + k_y y)$.

$k_x = n_x 2\pi/L$; $k_y = n_y 2\pi/L$. n_x, n_y entiers >< 0 ou nuls.

$k_z = n_z \pi/d$ avec $n_z \geq 1$.

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^x} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^x}\left[\frac{4}{L^2}(n_x^2 + n_y^2) + \frac{n_z^2}{d^2}\right]$$

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^x d^2} \text{ soit } n_x = n_y = 0 \text{ et } n_z = 1 .$$

2°) E_1 = (voir ci dessus); $E_2 = 4E_1$; $E_3 = 9E_1$ (qui correspondent respectivement à $n_z = 1, 2$ et 3 avec n_x , $n_y = 0$). $E_1 = 56$ meV; $E_2 = 0{,}226$ eV; $E_3 = 0{,}51$ eV.

3°) Voir figure 49.

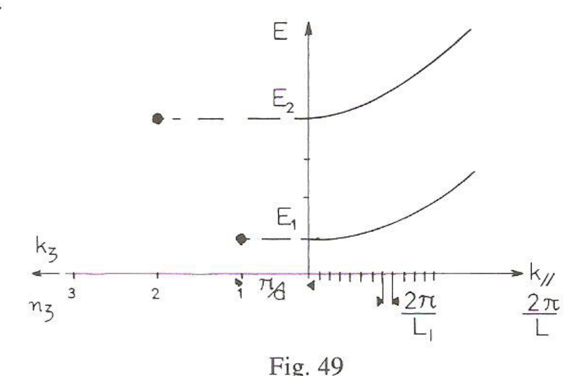


Fig. 49

Le 1er état occupé est $n_z = 1$; $n_x = n_y = 0$. Le peuplement à partir de cet état s'effectuera suivant k_x et k_y (n_x et n_y croissant en valeur absolue), n_z restant égal à l'unité jusqu'à ce que

$E_1 + \frac{\hbar^2}{2m^x}(k_x^2 + k_y^2) = E_2$ soit $n_x^2(1) + n_y^2(1) = (3/4) L^2/d^2$, à partir duquel le peuplement s'effectuera simultanément avec $n_z = 1$; $|n_x|, |n_y| \geq |n_x(1)|, |n_y(1)|$ et $n_z = 2$; $n_x, n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$

La partie imaginaire de α représente le retard de I_C sur I_E dû à la durée de recombinaison des porteurs minoritaires; on peut traiter ce phénomène en introduisant la notion de capacité (de diffusion) émetteur-base.

d) $\dfrac{|\alpha(\omega_1)|^2}{\alpha^2(0)} = 0{,}81$ quand $\omega_1\tau = 0{,}75\dfrac{L^2}{a^2}$.

- **Problème n°9 : Etats électroniques dans les puits quantiques et les super-réseaux semiconducteurs**

On considère un gaz d'électrons à 3 dimensions susceptibles de se propager librement (avec une masse effective m^x) dans le plan xOy mais limités dans l'intervalle $0 \leq z \leq d$ par l'existence de deux barrières de potentiel (supposées infinies) en z = 0 et z = d.

1°) En appliquant les conditions aux limites cycliques (B.V. K) de période L suivant x et y les conditions aux limites fixes en z = 0 et z = d, donner l'expression de la fonction d'onde de ces électrons et caractériser la quantification des composantes du vecteur d'onde k (soit k_x, k_y et k_z) par les nombres quantiques n_x, n_y et n_z. Quelle condition est imposée sur n_z ?

Donner l'expression de l'énergie quantifiée de ces électrons et préciser la valeur minimale E_1 de cette énergie.

2°) En se limitant provisoirement aux mouvements des électrons suivant z ($k_x = k_y = 0$), donner l'expression littérale puis la valeur numérique (en eV) des 3 premiers niveaux d'énergie autorisés soit E_1, E_2, E_3 avec d = 100 Å et m^x (As Ga) = 0,066 m.

3°) Considérant que $d \ll L$, donner l'allure des courbes de dispersion suivant les directions parallèles, $k_{//}$, et perpendiculaire, k_z, au plan xOy.

Décrire le remplissage progressif des niveaux autorisés. Préciser, en particulier, les conditions (sur n_x et n_y) du passage de $n_z = 1$ à $n_z = 2$. En déduire l'allure de la courbe de densité d'états g(E).

4°) En réalité les électrons étudiés ci-dessus sont les électrons dans la bande de conduction d'un semiconducteur SC_1 de largeur de bande interdite E_{g1} et d'épaisseur d qui est encadré (puits quantique) par un semiconducteur SC_2 de largeur de bande interdite E_{g2}. Les deux semiconducteurs en contact ont le même potentiel de référence (niveau du vide) par rapport auquel on situe, (à l'aide de leur affinité électronique respective, $e\chi_1$ et $e\chi_2$) le bas des bandes de conduction.

Représenter la position des minima de la bande de conduction et maxima de la bande de valence quand on parcourt la structure $SC_2/SC_1/SC_2$ suivant z. On prendra pour exemple la structure AlAs/GaAs/AlAs avec (en eV) E_g (GaAs) = 1,43; E_g (AlAs) = 2,16 ; $e\chi$ (GaAs) = 4,07; $e\chi$ (AlAs) = 3,5.

Préciser en particulier la hauteur de la barrière de potentiel à l'interface SC_2/SC_1. Positionner sur le diagramme les états d'énergie E_1, E_2, E_3 évalués précédemment (en supposant que la hauteur finie de la barrière n'influence pas sensiblement la position établie en 2°).

Indiquer aussi la position E_1 (t), des trous dans GaAs, compte tenu de leur masse effective $m^x(t)$ = 0,68 m. En déduire l'énergie des radiations susceptibles d'être émises par GaAs.

5°) Représenter le diagramme des niveaux d'énergie quand on traverse une hétérostructure du type GaSb/InAs/GaSb. On prendra, en eV, E_g (GaSb) = 0,81; E_g (In As) = 0,42; $e\chi$ (Ga Sb) = 4,06 et $e\chi$ (In As) = 4,9.

Préciser les régions de l'espace où seront localisés les électrons puis les trous dans une telle structure.

6°) On considère maintenant une succession de puits quantiques de largeur L_1, distants de L_2 résultant de la juxtaposition de multicouches alternées de composition identique à celles étudiées en 4° : AlAs/ GaAs/AlAs/GaAs/ avec $L_1 = L_2 = 100$ Å. Pouvez-vous donner l'allure approximative de la relation de dispersion des électrons de conduction de GaAs se propageant le long de l'axe Oz et donner un ordre de grandeur de la largeur maximale ΔE_m de la 1ère sous bande d'énergies autorisées en tenant compte des limites de la zone de Brillouin des super-réseaux (on notera que L_1 et $L_2 \gg a$ puisque a (GaAs) = 5,65 Å).

Solution :

1°) Voir Ex.IV.1 à 4 et surtout IV 7 (objet4) : $\phi = A \sin k_z z \cdot \exp i(k_x x + k_y y)$.

$$k_x = n_x 2\pi/L \, ; \, k_y = n_y 2\pi/L . \; n_x, n_y \text{ entiers >< 0 ou nuls.}$$

$$k_z = n_z \pi/d \text{ avec } n_z \geq 1.$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^x} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^x}\left[\frac{4}{L^2}(n_x^2 + n_y^2) + \frac{n_z^2}{d^2}\right]$$

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^x d^2} \text{ soit } n_x = n_y = 0 \text{ et } n_z = 1 .$$

2°) E_1 = (voir ci dessus); $E_2 = 4E_1$; $E_3 = 9E_1$ (qui correspondent respectivement à $n_z = 1, 2$ et 3 avec n_x , n_y = 0). E_1 = 56 meV; E_2 = 0,226 eV; E_3 = 0,51 eV.

3°) Voir figure 49.

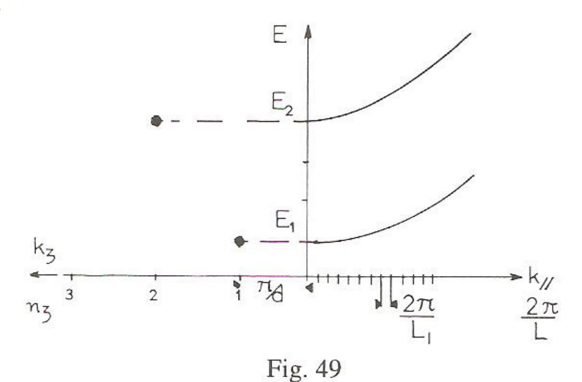


Fig. 49

Le 1er état occupé est $n_z = 1$; $n_x = n_y = 0$. Le peuplement à partir de cet état s'effectuera suivant k_x et k_y (n_x et n_y croissant en valeur absolue), n_z restant égal à l'unité jusqu'à ce que

$E_1 + \frac{\hbar^2}{2m^x}(k_x^2 + k_y^2) = E_2$ soit $n_x^2(1) + n_y^2(1) = (3/4) L^2/d^2$, à partir duquel le peuplement s'effectuera simultanément avec $n_z = 1$; $|n_x|, |n_y| \geq |n_x(1)|, |n_y(1)|$ et $n_z = 2$; $n_x, n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$

La densité d'état, g (E) sera bi-dimensionnelle et donc constante ($g(E) = L^2 m/\pi\hbar^2$; voir Ex. IV. 14) entre E_1 et E_2, E_2 et E_3 etc.

Elle change de valeur, de façon discrète, au passage en E_2 et E_3, d'où la figure 50.

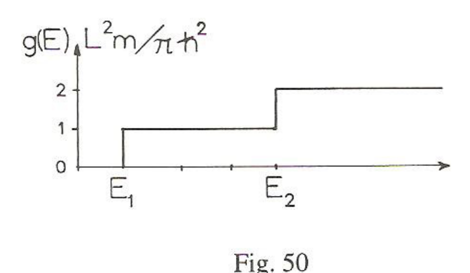


Fig. 50

4°) 5°) La hauteur de la barrière de potentiel (bande de conduction) est $e\chi_1 - e\chi_2$ soit (AlAs/GaAs) 0,57 eV. Cette valeur rend l'approximation de hauteur infinie acceptable pour le niveau E_1 mais non pour le niveau E_3. Pour les trous, la barrière de potentiel sera $\Delta(BV) = e\chi_2 + E_{g2} - e\chi_1 - E_{g1}$ (soit 0,11 eV dans le cas considéré ici). Mesurée à partir du sommet de BV, l'énergie $E_1(t)$ des trous sera $E_1(t) = \hbar^2\pi^2/2m_t^x d^2 \approx 5,6\text{meV}$. $h\nu = E_1 + E_g + E_1(t) \approx 1,5\text{eV}$. Dans le cas de la structure GaSb/InAs/GaSb, la même analyse conduit à $e\chi_1 - e\chi_2 = 0,84\text{eV}$. Par contre, le sommet de la bande de valence (SC_2) est désormais supérieur au bas de la bande de conduction de SC_1. Les trous seront localisés dans SC_2 (car $\Delta(BV) = -0,45$ eV) alors que les électrons restent localisés dans le puits quantique SC_1.

Les résultats de cette analyse sont sympolisés sur la figure 51.

6°) La relation de dispersion sera du type $E = E_1 + \hbar^2k^2/2m^x$. Aux discontinuités imposées par le réseau (en $k = \pi/a$) se superposent les discontinuités (beaucoup plus resserrées) imposées par la période du super-réseau (en $k = n\pi/d$). En négligeant l'amplitude de ces dernières discontinuités, on obtient $\Delta E_m = (\hbar^2/2m^x)(\pi/d)^2$ de l'ordre de E_1, voir figure 52.

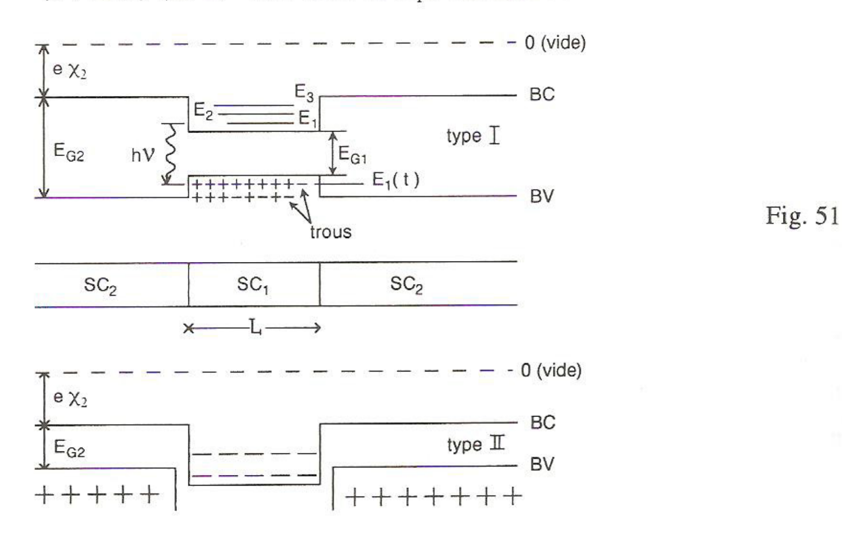


Fig. 51

Commentaires sur les hétérostructures semiconductrices

Ces hétérostructures, proposées par L. Esaki (Nobel Physique 1973) et Tsu — IBM Journal of Research and Development 14-1970-61, sont soit du type I : AlAs/GaAs (question 4°) soit du type II (question 5°).

Dans le ler cas, les électrons et les trous sont localisés dans le semiconducteur ayant la largeur de bande interdite la plus faible (SC_1). Les probabilités de recombinaison électron-trou radiative seront importantes.

Ces hétérostructures seront donc utilisées dans les dispositifs opto-électroniques (LASER) à cause de leur efficacité d'émission de photons. Les électrons peuvent être injectés par dopage dans le semiconducteur SC_2, ils peupleront néanmoins les états E_1, E_2, E_3 de SC_1. La longueur d'onde d'émission est en partie ajustable par le choix adéquat de la largeur du puits quantique (Question 4°). Dans les hétérostructures du type II, les électrons (dans SC_1) et les trous (dans SC_2) sont spatialement délocalisés. Les probabilités de recombinaison seront réduites au minimum, surtout si le semiconducteur SC_1 est exempt d'impuretés. Compte tenu de la position relative du bas de la bande de conduction BC_1, par rapport au haut de la bande de valence BV_2, ce sont les électrons liés de SC_2 qui vont peupler les états E_1, E_2, E_3 de SC_1. La structure présente un caractère semi métallique lié au chevauchement BV_2-BC_1 (voir Ex. 9). Elle sera utilisée pour la réalisation de dispositifs ultra rapides tirant partie de la mobilité élevée (temps de vol important) des électrons dans ces hétérostructures.

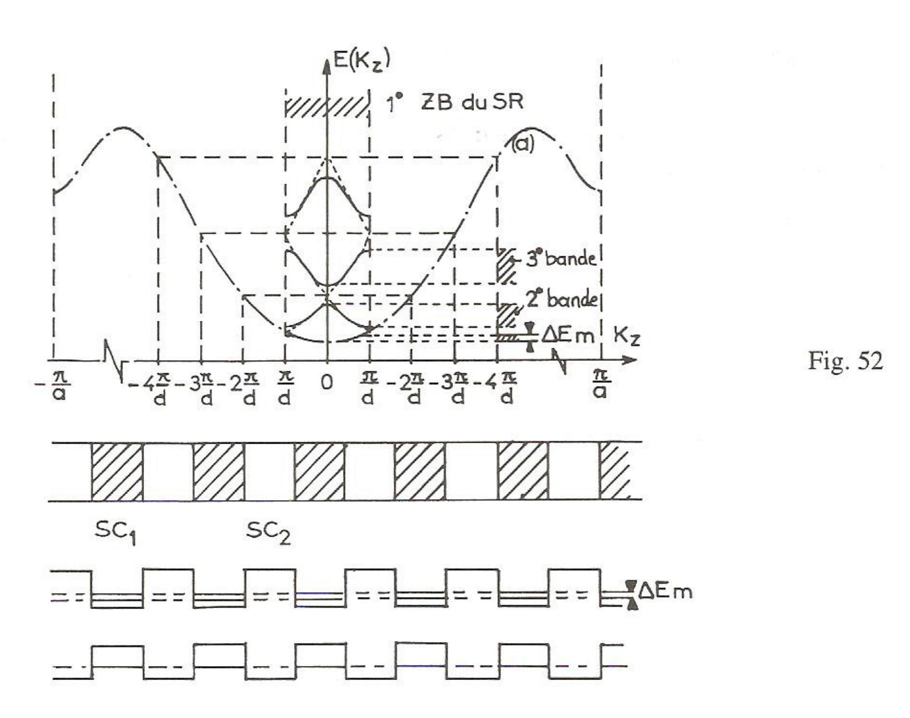


Fig. 52

Dans les super-réseaux le couplage peut être ajusté par un choix judicieux de L_2. Une étude plus rigoureuse (de la question 6°) passerait par la mise en œuvre du modèle de Krönig et Penney (Pro-

blème V n°1). L'exercice perdrait en clarté ce qu'il gagnerait en rigueur. Pour en savoir plus : voir [16] Ch.10.2 et 10.3.

Comme dans les semiconducteurs tridimensionnels homogènes — voir Ex. n°20 — l'association coulombienne d'un électron et d'un trou peut conduire, dans les puits quantiques, à la formation d'un exciton. Si l'énergie de l'exciton ainsi formé est relativement faible, les quantifications de l'électron et du trou seront indépendantes et le couplage électron-trou conduira à un gaz bidimensionnel d'excitons susceptibles de se mouvoir librement parallèlement au plan des couches (expériences de Dingle dans les puits de type I : Ga As / Ga Al As).

Dernièrement une autre possibilité a été mise en évidence par luminescence dans les semiconducteurs où les excitons plus liés (Cd S, Cd Se, Cd Te) forment un objet hydrogénoïde dont c'est le mouvement du centre de masse qui est globalement quantifié quand il est perpendiculaire au plan des couches. Ces états quantifiés sont assez faciles à calculer puisqu'ils concernent des particules de masse $m_e^x + m_t^x$ enfermées dans un puits dont la largeur correspond à l'épaisseur de la couche et dont la hauteur se déduit des valeurs des bandes interdites.

On sait fabriquer aussi des hétérostructures aux propriétés encore plus curieuses, telles celles en Cd Zn Te / Cd Te où les contraintes opposées dans le puits de Cd Te et les barrières de Cd Zn Te ont pour effet de délocaliser spatialement les trous légers des trous lourds. Ainsi on obtient des hétérostructures de type I pour les trous lourds et des hétérostructures de type II pour les trous légers. Par voie de conséquence on peut faire coexister dans de telles structures des excitons lourds de type I et des excitons légers de type II.

On observera que la compréhension de ces phénomènes ne requiert que les connaissances acquises dans les problèmes I 4, II 10 et III 5 (élaboration et caractérisation des super (réseaux), les exercices V 22 (trous légers et trous lourds), V 20 (excitons) ainsi que la quantification des états électroniques dans un puits de potentiel telle qu'elle a été revue dans le présent exercice.

• Problème n°9 bis : Etats électroniques dans des puits quantiques à deux dimensions (variante du Problème n°9)

On considère un gaz d'électrons (masse m^x) susceptibles de se propager librement le long de l'axe O_z mais limités dans le plan xOy aux intervalles $0 \leq x \leq d$ et $0 \leq y \leq d$ par l'existence aux frontières d'une barrière de potentiel que l'on supposera infinie. En réalité il s'agit d'étudier les états électroniques (électrons de conduction) d'un semiconducteur SC_1 ayant la forme d'une tige de longueur L à section carrée $(d \times d)$ entouré par un semiconducteur SC_2 de telle manière que les électrons de SC_1 se trouvent dans un puits (le bas de la bande de conduction de SC_2 est tel que $BC_2 \geq BC_1$).

1°) En appliquant les conditions cycliques de période L suivant z et les conditions aux limites fixes suivant x et y, donner l'expression de la fonction d'onde de ces électrons et caractériser la quantification du vecteur d'onde k par les nombres quantiques n_x, n_y, n_z. Quelles conditions sont imposées sur n_x et n_y ?

En déduire l'expression de l'énergie quantifiée et préciser la valeur minimale E_1 de cette énergie.

2°) Sachant que $L \gg d$, donner l'expression littérale des 3 premiers niveaux d'énergie distincts d'abord pour n_z variable (n_x, n_y étant fixes = 1) puis pour n_z fixe (n_x, n_y variables). Application

numérique : d = 100 Å; L = 10 µm , m^x = 0,066 m (As Ga). En déduire l'allure de la courbe de dispersion suivant les directions parallèles, $k_{//}$, et perpendiculaire, k_z, au plan xOy.

3°) Décrire le remplissage progressif des niveaux d'énergie, en déduire l'allure de la courbe de densité d'états.

$$(\hbar^2/2m \approx 3,8\ \text{eV}\text{Å}^2)$$

Solution :

1°) Voir Ex IV.1 à 4 et surtout IV 7 (le tube) ainsi que le Pb. précédent.

$$\psi = A \sin k_x x \sin k_y y \exp i(k_z z)$$

$$k_x = n_x\pi/d\ ;\ k_y = n_y\pi/d \quad n_x, n_y \text{ entiers} \geq 1$$

$$k_z = n_z 2\pi/L\ ;\ n_z \text{ entier} >< 0 \text{ ou nul}$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^x} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m^x}\left[\left(\frac{n_x^2 + n_y^2}{d^2}\right) + \frac{4n_z^2}{L^2}\right]$$

$$E_1 = \frac{\hbar^2\pi^2}{m^x d^2} \text{ avec } n_x = n_y = 1,\ n_z = 0$$

2°) A partir du niveau E_1 (110), la variation d'énergie suivant z sera très faible. $n_z = \pm 1$: $\delta E_1 = 2\hbar^2\pi^2/m^x L^2$; $n_z = \pm 2$: $\delta E_2 = 8\hbar^2\pi^2/m^x L^2$, etc.

Par contre, partant du même niveau E_1 (110), le niveau d'énergie E_2 (210) ou E_2 (120) sera tel que $E_2 = \frac{5}{2}\frac{\hbar^2\pi^2}{md^2}$; $E_3(220) = \frac{4\hbar^2\pi^2}{md^2}$. Compte tenu du fait que $L \gg d$, la courbe de dispersion suivant k_z est quasiment continue et croît très légèrement du façon parabolique quand n_z croît alors qu'elle sera formée de points discrets suivant $k_{//}$. En permutant k_z et $k_{//}$, son allure est analogue à celle représentée Fig. 49 du problème précédent avec $E_2 = \frac{5}{2}E_1$ et non $E_2 = 4E_1$ comme Fig.49.

$$E_1 \approx 113 \text{ meV}\ ;\ E_2 = 284 \text{ meV}\ ;\ E_3 = 454 \text{ meV}$$

$$\delta E_1 \approx 0,23\ \mu\text{eV}\ ;\ \delta E_2 = 0,9\ \mu\text{eV}\ ;\ \delta E_3 \approx 2\ \mu\text{eV}$$

Le remplissage va s'effectuer d'abord dans la direction k_z. Mis à part le niveau (110), soit E_o, occupé par 2 e⁻ (↓↑), tous les autres niveaux seront occupés par 4 e⁻ (1, 1, $\pm n_z$) mais l'écart énergétique entre ces niveaux croît (voir Fig. 53).

Le résultat est que le nombre *total* d'électrons compris entre E_1 et E (avec $E - E_1 \gg \delta E$) va croître comme $\sqrt{E}$ et la densité d'états — qui est la dérivée de cette quantité — va évoluer comme $1/\sqrt{E}$. Ce résultat était attendu puisque ce n'est autre que l'évolution de la densité d'états des élec-

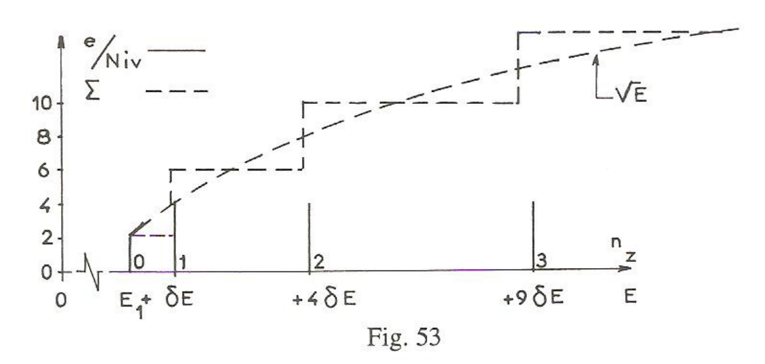


Fig. 53

trons libres à une dimension quand on considère des intervalles ΔE tels que $\Delta E \gg \delta E$ (*cf.* Ex. IV. 13 Fig. 12).

Ayant atteint (suivant k_z) l'énergie E_2, l'occupation des états s'effectuera à partir des niveaux d'énergie E (210) et E (120) par une opération analogue à celle décrite ci-dessus pour l'état initial (110). L'allure de la courbe de densité d'états, représentée sur la Fig. 54 illustre clairement le phénomène essentiel à savoir les discontinuités en E_1, E_2, E_3 liées à la quantification des niveaux d'énergie dans le plan k_x, k_y.

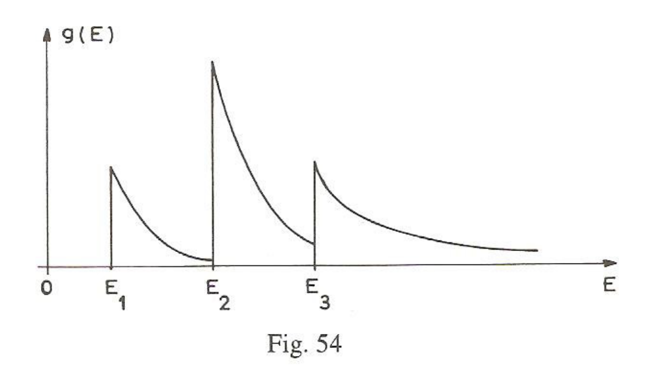


Fig. 54

Compte tenu de l'allure de cette courbe, on doit s'attendre à des effets quantiques plus marqués que dans le cas d'un puits limité à une seule direction (*cf.* Pb. précédent. Comparer les Fig. 50 à 54).

Grâce aux progrès récents en nanolithographie des semiconducteurs on sait réaliser de tels super réseaux à deux dimensions constitués d'une matrice formée de puits quantiques distribués régulièrement dans le plan xOy et couplés entre eux : voir par exemple Marzin et al. Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 716.

• Problème n°10 : Structure de bande et propriétés optiques du graphite dans l'ultraviolet

Le résultat d'un calcul de structure de bande du graphite (approximation des liaisons fortes, réseau bidimensionnel — Voir remarque —) est représenté sur la Fig. 55. On se propose d'analyser cette structure pour en déduire les propriétés optiques du cristal considéré.

La structure bidimensionnelle du graphite est représentée sur la fig. 14 de l'Ex. I 17 (voir aussi Fig. 48 du problème I 12) et on rappelle que chaque atome de carbone (Z = 6) a 4 électrons de

valence. Dans le graphite 3 de ces électrons, σ, assurent les liaisons covalentes avec les 3 atomes plus proches voisins alors que le quatrième, π, est plus ou moins libre.

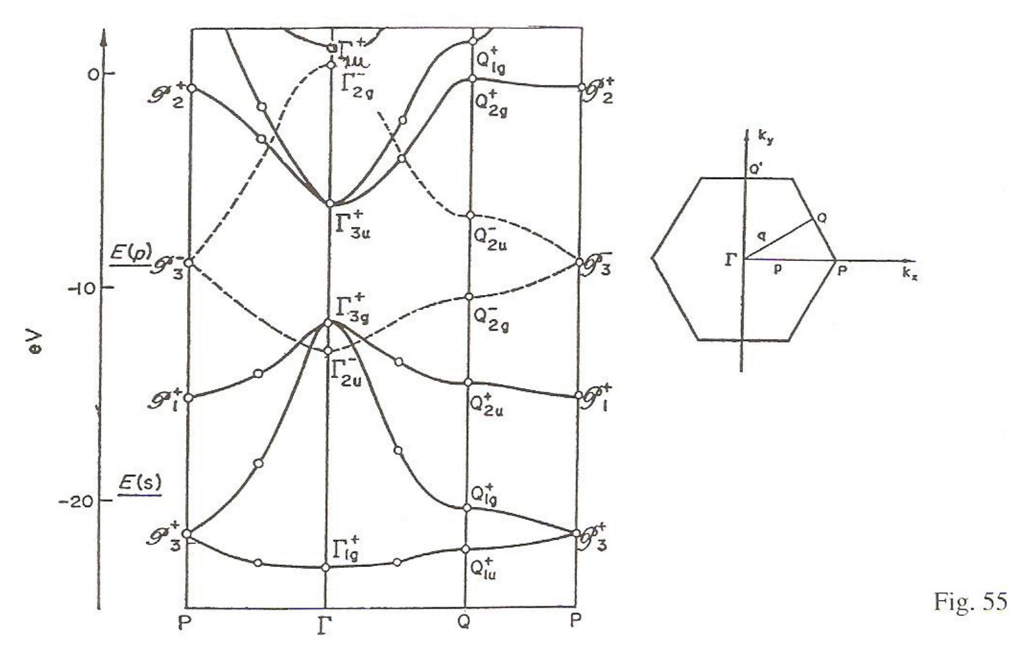


Fig. 55

1°) Il est bien connu que le graphite conduit l'électricité. Où est la bande de conduction? Sa relation de dispersion suit-elle une loi parabolique? Où se situe le niveau de Fermi? Est ce que l'énergie de Fermi, E_F, obtenue correspond à la valeur déduite de la théorie des électrons libres ($E_F \approx 9eV$ — réf. Ex. IV 14 bis) ?

2°) On éclaire un cristal de graphite par une onde électromagnétique (dans l'U.V.) dont le champ électrique est contenu dans le plan des couches (soit $\vec{E} \perp \vec{c}$), les transitions électroniques autorisées se font entre états de même parité, c'est-à-dire entre niveaux occupés et niveaux vides représentés soit par des traits pleins soit par des pointillés. En vous aidant éventuellement de l'évolution expérimentale de la partie imaginaire de $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ représentée sur la Fig. 56, soit $\varepsilon_2(h\nu)$, pouvez-vous localiser les régions où, sur la Fig. 55, se situent essentiellement ces transitions électroniques verticales.

Comparez l'évolution de $\varepsilon_1(h\nu)$ et $\varepsilon_2(h\nu)$ à celle que l'on peut déduire d'un modèle de Lorentz d'électrons liés en considérant qu'un type d'électrons effectue des transitions d'énergie moyenne $\hbar\omega_{1T}$ alors que l'autre type effectue des transitions d'énergie moyenne $\hbar\omega_{2T}$. Les valeurs numériques de ces énergies seront identifiées aux max. de $\varepsilon_2(\omega)$, les densités électroniques mises en jeu sont telles que $\hbar\omega_{1p} = 12{,}5eV$ (avec $\omega_{1p}^2 = n_1\frac{e^2}{m\varepsilon_0}$ et $n_1 = 1$ électron π par atome de C) et $\hbar\omega_{2p} = \sqrt{3}\hbar\omega_{1p}$ soit 3 e^- σ par atome C alors que les termes d'amortissement, arbitrairement choisis, sont tels que

$$\gamma_1 = \tau_1^{-1} = \frac{\omega_{1p}}{5} \text{ et } \gamma_2 = \tau_2^{-1} = \frac{\omega_{2p}}{5}.$$

Préciser la position énergétique des maxima de la fonction perte d'énergie.

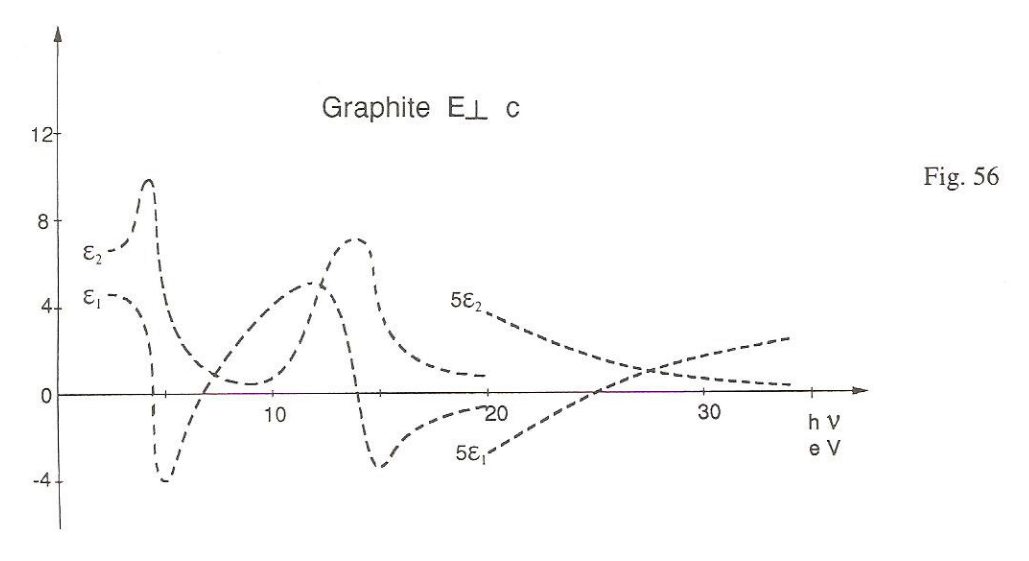


Fig. 56

3°) Le champ électrique de l'onde EM est désormais polarisé et parallèle à l'axe c. Décrire qualitativement la conséquence attendue sur l'évolution de $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ des règles de sélection des transitions verticales (qui ne peuvent avoir lieu qu'entre bandes de parité opposée $\pi \rightarrow \sigma^x$ et $\sigma \rightarrow \pi^x$ quand E // c).

Quels commentaires vous inspire ce problème quant à l'anisotropie des constantes optiques et de la fonction perte d'énergie du graphite dans l'U.V. lointain?

Remarque : La structure de bande présentée (Fig. 55) correspond à celle calculée par Bassani et Parrivicini (Nuovo Cimento 50B, 95 1967) à laquelle le début de branche passant par Γ_{1u}^+ a été rajoutée. Les énergies des électrons de valence 2s et 2p de l'*atome* de carbone sont indiquées par E (s) et E (p) avec une origine des énergies qui correspond au niveau du vide (choix habituel des calculs donnés par la méthode C.L.O.A.). On aura noté l'égalité des longueurs des segments ΓP et ΓQ dans la représentation qui est donnée alors qu'en réalité ils sont manifestement inégaux (voir zone de Brillouin à droite).

Solution :

1°) Le graphite est constitué de deux atomes de carbone, C_1 et C_2 position non équivalente (réf. Ex. I 17) et chaque atome à quatre électrons de valence.

On s'attend à quatre bandes de valence peuplées par les huit électrons du motif et dont les fonctions d'onde atomiques de départ sont du type 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Quand ces atomes sont distribués suivant un réseau hexagonal, trois des quatre électrons de valence de chaque C, forment des liaisons covalentes avec les atomes voisins; ces liaisons, σ, sont décrites par des orbitales hybrides et le quatrième électron (par atome) est décrit par une orbitale de type $2p_z$ (c'est un électron π). L'hamiltonien du graphite étant invariant par réflexion, les fonctions d'ondes σ sont paires et les fonctions π sont impaires dans cette réflexion.

On trouve donc huit bandes dont les quatre premières sont occupées suivant la séquence par énergie croissante $3\sigma \rightarrow \pi \rightarrow \pi^x \rightarrow 3\sigma^x$, séquence dans laquelle le symbole x représente les orbi-



tales antiliantes (BC) alors que l'absence de symbole représente les états liants. Ainsi la première bande σ, en traits pleins, qui passe par le point $\Gamma_{1g}{}^{+}$ résulte, en ce point, de la combinaison $s(C_1) + s(C_2)$.

Les deux autres bandes σ passant par $\Gamma_{3g}{}^{+}$ et résultant de combinaisons du type $p_x(C_1) - p_x(C_2)$ et $p_y(C_1) - p_y(C_2)$. En outre la bande π passe par Γ_{2u}^{-} et correspond à des combinaisons du type $p_z(C_1) + p_z(C_2)$. Enfin les orbitales antiliantes (x) résultent d'un changement de signe dans les combinaisons et se succèdent dans l'ordre inverse.

La cohésion du cristal est assurée par le fait que l'énergie moyenne des quatre bandes de valence est inférieure à l'énergie électronique de la molécule C.C. initiale, soit 4E(s) + 4E(p), parce que la densité d'états est maximale au bas de chacune des bandes (régions ou les bandes sont quasiment horizontales : $\partial E/\partial k$ faible entraîne g (E) max.).

On notera en particulier que la première bande $\sigma(\Gamma_{1g}{}^{+})$est presque plate et très étroite (état quasi atomique). La bande des électrons π en pointillés à l'allure parabolique attendu (réf. Ex. IV 14 bis) si on suit son évolution le long de $\Gamma P\,(\Gamma_{2u}^{-}, P_3^{-})$ et en tenant compte de son repliement $(P_3^{-}, \Gamma_{2g}^{-})$ associé à la représentation en zones réduites. Comme prévu aussi le long de la direction ΓQ, l'écart à la parabolicité se manifeste au voisinage de la zone de Brillouin (autour de Q_{2g}^{-}). Le niveau de Fermi se situe à la hauteur de E (p) (soit P_3^{-}) avec quatre bandes pleines et quatre bandes vides. La largeur de bande interdite est nulle puisqu'il y a continuité de la BC au point P_3^{-}. Néanmoins en prenant l'origine de la BC au bas de la bande $\pi\,(\Gamma_{2u}^{-})$, on obtient $E_F \approx 4{,}5\,\text{eV}$, pour $E(P^{-}{}_3)$ ce qui est la moitié du résultat escompté par la théorie des e^{-} libres.

2°) Les transitions électroniques verticales $\left(k_f - k_i \ll \dfrac{2\pi}{a}\right)$ les plus probables se situent, dans l'espace réciproque, aux points où $\nabla_k(E_c - E_v) = 0$ et ici autour des régions de plus forte densité d'états pour la bande de valence et la bande de conduction (voir problème V6 pour les détails complémentaires et justifications). Les transitions $\pi \to \pi^{x}$ les plus probables ont lieu entre Q_{2g}^{-} et Q_{2u}^{-} (et à un degré moindre entre Γ_{2u}^{-} et Γ_{2g}^{-}) alors que les transitions du type $\sigma \to \sigma^{x}$ ont lieu essentiellement entre $Q_{2u}{}^{+}$ et $Q_{2g}{}^{+}$, $P_1{}^{+}$ et $P_2{}^{+}$ puis à un degré moindre entre $\Gamma_{3g}{}^{+}$ et $\Gamma_{3u}{}^{+}$.

L'énergie moyenne des premières $(\pi \to \pi^*)$ est de l'ordre de 4,5 eV alors que l'énergie moyenne des secondes est de l'ordre de 14 eV ce que confirme l'analyse de l'évolution de ε_2 qui présente deux maxima à ces énergies.

Un modèle de Lorentz appliqué à deux types d'électrons liés (les π et les σ) effectuant les uns des transitions de type $\pi \to \pi^*$ à $h\omega_{1T} \approx 4{,}5\,\text{eV}$ et les autres de type $\sigma \to \sigma^*$ à $h\omega_{2T} \approx 14\,\text{eV}$, conduit à :

$$\tilde{\varepsilon}_r(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = 1 + \frac{\omega_{1p}^2}{\omega_{1T}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_1} + \frac{\omega_{2p}^2}{\omega_{2T}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_2}$$

ce qui n'est qu'une extension simple du résultat analytique obtenu au cours de l'exercice n°25.

En séparant partie réelle et partie imaginaire, on obtient les courbes en traits pleins représentées sur la Fig. 57.

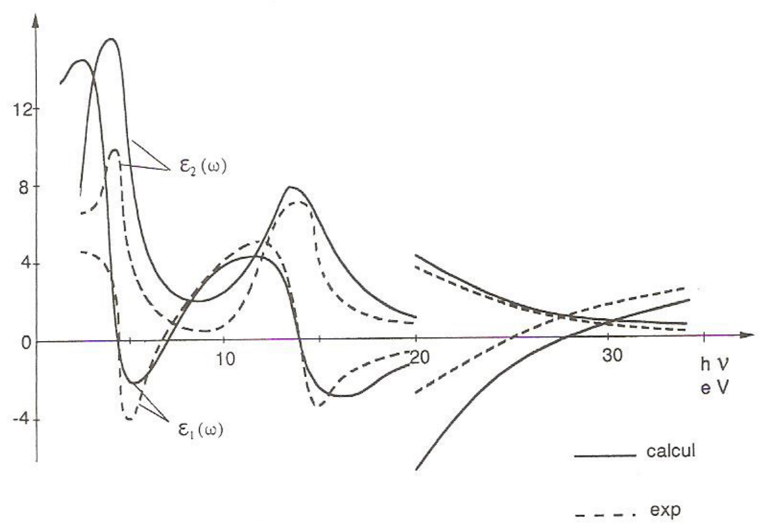


Fig. 57

Compte tenu de la rusticité du modèle et du choix très arbitraire des amortissements γ_1 et γ_2, on peut estimer que l'accord avec l'expérience est satisfaisant.

La fonction perte d'énergie, $\dfrac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1^2(\omega)+\varepsilon_2^2(\omega)]}$, est maximale quand $\varepsilon_1(\omega)$ est sensiblement nul ce qui correspond sur la figure 56 à $\hbar\omega_1{}' \approx 7\text{eV}$ et $\hbar\omega'' \approx 27\text{eV}$. On peut aussi trouver analytiquement ces maximas en négligeant les termes d'amortissement γ_1 et γ_2 puis en cherchant les zéros de ε_1 dans l'expression de $\tilde{\varepsilon}_r(\omega)$ ci-dessus, ce qui conduit à la simple résolution d'une équation bicarrée (voir J. Cazaux, Optics Com. 3, 1971, 225).

La comparaison, non représentée, entre cette fonction déduite des valeurs expérimentales de $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ et celle déduite du modèle utilisé est très bonne pour ce qui est de la position des maximas ; elle est beaucoup plus mauvaise pour ce qui concerne leur amplitude. Ce dernier résultat est explicable par l'amplitification des écarts provoqués par l'inversion, $\tilde{\varepsilon}^{-1}$, dans les régions spectrales où ε_1 et ε_2 sont petits et où par voie de conséquence $\tilde{\varepsilon}^{-1}$ est élevé.

3°) Quand le champ électrique est tel que $\vec{E} \,//\, \vec{c}$, les règles de sélection imposent des transitions de parités opposées du type

$$\pi \rightarrow \sigma^x\,(Q_{1u}{}^+ \rightarrow Q_{2g}{}^-) \text{ et } \sigma \rightarrow \pi\ (Q_{1g}{}^+ \rightarrow Q_{2u}{}^-).$$

L'énergie des premières est de l'ordre de 16 eV, celle des secondes de l'ordre de 11 eV. Pour l'essentiel, on doit s'attendre à l'évolution de $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ complètement différente de celle obtenue antérieurement. La fig. 58, qui illustre ce propos, représente l'évolution expérimentale de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ — en tirets et avec des points — comparée aux résultats déduits d'un modèle de Lorentz

analogue à celui développé pour E⊥c mais qui prend en compte les nouvelles transitions et le nombre effectif des électrons impliqués (J. Cazaux, Optics Comm. 2, 1970, 173).

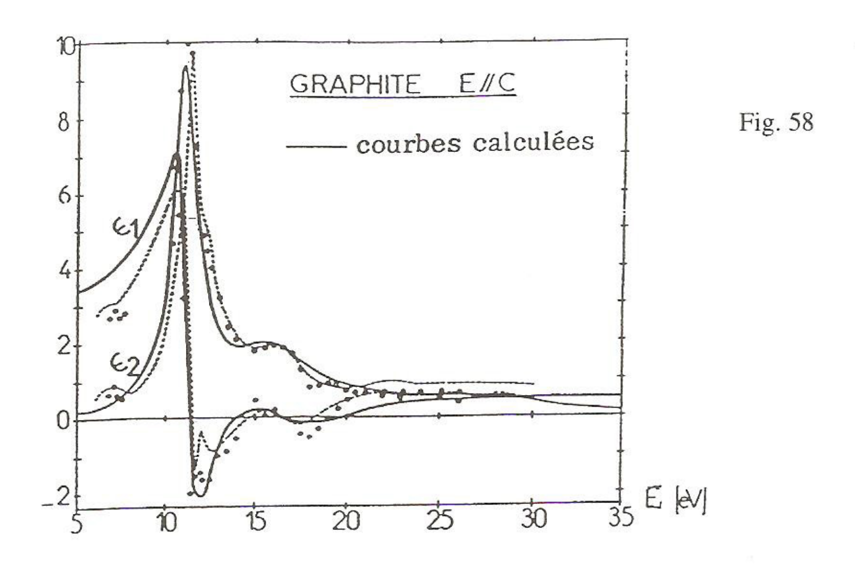


Fig. 58

Commentaires :

L'anisotropie du graphite et de nombre de cristaux lamellaires comme le nitrure de bore dans l'U.V. est une conséquence des règles de sélection des transitions électroniques (BV → BC) ce qui conduit à une évolution différente de $\varepsilon_2(\omega)$ pour $\vec{E} \perp \vec{c}$ et $\vec{E} \,//\, \vec{c}$ et via les relations de Kramers et Kronig à une évolution tout aussi différente selon la polarisation pour $\varepsilon_1(\omega)$. Compte tenu des relations entre indice optique complexe $\tilde{N}(\omega)$ et fonction diélectrique complexe $\tilde{\varepsilon}_r(\omega)$: $\tilde{N}(\omega) = \sqrt{\tilde{\varepsilon}(\omega)}$, cette anisotropie initiale sur $\tilde{\varepsilon}_r$ se répercute sur $\tilde{N}(\omega)$, sur le pouvoir réflecteur ainsi que sur la fontion perte d'énergie.

A partir des valeurs numériques ayant conduit à la représentation (Fig 55) de la structure de bande, il est possible de calculer directement $\varepsilon_2(\omega)$ via l'évaluation de la densité d'états conjointe — voir commentaire du Pb V 6 — et de comparer le résultat aux mesures optiques sans qu'il soit possible, ultérieurement, d'attribuer les écarts observés soit uniquement aux approximations du calcul (de bande) soit uniquement aux incertitudes des mesures.

Pour les limites du modèle de Lorentz et les plasmons, voir le commentaire de l'exercice V 25.

QUESTIONS

Q1 : La loi d'action de masse conduit à $n_e \cdot n_t$ = Cste à une température donnée. Quels arguments physiques pouvez-vous donner pour expliquer qu'une augmentation du dopage n d'un semiconducteur conduit à une décroissance de la densité des trous ?

Q2 : La constante diélectrique statique de l'eau est $\varepsilon_r = 80$, son indice optique dans le visible est $n \approx 4/3$, or $n \approx \sqrt{\varepsilon_r}$. Où est l'erreur ?

Q3 : Quelle est la cause microscopique de la dispersion de la lumière blanche par les prismes de verre ?

Q4 : Pourquoi le bismuth et l'antimoine ont une résistivité électrique supérieure à celle du cuivre alors que leurs atomes ont chacun cinq électrons de valence et que ceux du cuivre n'en ont qu'un ?

Q5 : Comment varie la largeur de la bande interdite des semiconducteurs en fonction de la température ? Pourquoi ?

Q6 : Quelle est l'influence générale de l'addition des impuretés sur la résistivité d'un semiconducteur ? Y-a-t-il des exceptions ?

Q7 : A l'aide de la classification périodique, ordonner les matériaux suivants par largeur de bande interdite croissante : Al P, Be O, Ga As, Li F, Mg O, Ge.

Q8 : Pourquoi le silicium ne saurait être intrinsèque à la température ambiante alors que le germanium peut l'être ?

Q9 : Pourquoi la fréquence de plasma des semiconducteurs et des isolants correspond souvent à la formule donné pour les électrons libres $(\omega_p^2 = Ne^2/m\varepsilon_0)$ alors que les électrons de valence ne sont manifestement pas libres ?

Q10 : Qu'est ce qui caractérise la chaleur spécifique électronique d'un matériau à bande interdite ?

Q11 : Qu'est ce qu'un trou léger et un trou lourd ?

Q12 : Pourquoi les alliages de substitution du type CuZn changent-ils de structure cristalline quand on les enrichit avec un des composants au détriment de l'autre ?

Q13 : Pourquoi l'ionisation des impuretés dans un semiconducteur se produit-elle plus facilement que dans les atomes libres ?

Q14 : Pourquoi la plupart des oxydes, les halogénures alcalins ainsi que le diamant sont transparents quand ils sont purs ?

Q15 : Pourquoi le rubis est rouge ?

Q16 : Qu'est ce que l'effet Gunn ?

Q17 : Qu'est ce qu'un exciton ?

Q18 : Qu'est ce qu'un super-réseau de type I ?

Q19 : Pourquoi le molybdène est-il plus dur que l'argent ?

Q20 : Pourquoi le nickel est ferromagnétique et le cuivre ne l'est pas ?

Q21 Dans quel sens varie le niveau de Fermi d'un semi-conducteur que l'on dope « p ». On le met en contact avec le même matériau mais dopé n. Pouvez vous trouver une analogie simple pour expliquer le nivellement du niveau de Fermi lors du contact ?

Q22 : Quelles sont les analogies et les différences entre les « plasmons » et les « polaritons » ?

Q23 : Pourquoi peut-on dire, au moins pour les composés du type $A^N B^{B-N}$, qu'en gros plus la bande interdite est large, plus leur constante diélectrique statique est faible ?

Q24 : En optoélectrique, quel est l'intérêt de l'élaboration de matériaux à largeur de bande interdite ajustable ? En quoi les super-réseaux peuvent-ils fournir une alternative à l'élaboration de matériaux homogènes du type $A_x A'_{1-x} B$?

Q25 : Est-il si sûr que la condition pour qu'un photon, $h\nu$, soit absorbé par un matériau pur à bande interdite E_g soit strictement : $h\nu \geq E_g$?

Q26 : Fixer l'ordre de grandeur des bornes qui limitent l'intervalle des semiconducteurs en termes de densité de porteurs puis en terme de résistivité. Quel est l'ordre de grandeur de la résistivité des meilleurs isolants solides ?

Q27 : Quelles sont les causes microscopiques de l'anisotropie optique du graphite dans l'UV ?

Q28 : Citer au moins une méthode permettent de déterminer expérimentalement la largeur E_g de la bande interdite des S-C et isolants.

• **Réponses en fin d'ouvrage.**

Réponses aux questions

- **Chapitre 1**

Q1 : $d \approx 3-4$ Å d'où $N_v \approx 1/d^3 \approx qq \cdot 10^{28} at \cdot m^{-3}$. ; $N_s = N_v^{2/3} \approx d^{-2} \approx 10^{19} at \cdot m^{-2}$;

$N_L = N_v^{1/3} = 1/d \approx 3-4\ 10^9 at \cdot m^{-1}$.

Q2 : a : l'ensemble des électrons atomiques (voir Ex. 23)
b : le potentiel électrique (référence Pb. n°3 et 4)
c : les noyaux atomiques et le moment magnétique (voir Pb. n°7 et 11)

Q3 : Compte tenu de l'interaction forte avec le potentiel cristallin les électrons lents ne sont sensibles qu'aux premières couches atomiques et le réseau réciproque est formé de tiges parce que le réseau direct est quasiment bidimensionnel : la sphère d'Ewald est toujours interceptée par quelques unes de ces tiges (voir Pb. n°3). Par contre les électrons rapides ont une longueur d'onde très courte ce qui entraîne un rayon très grand de la sphère d'Ewald (comparé à $2(\pi/a)$) — voir Ex. n° 21 —

Q4 : Rien, si ce n'est l'absorption des rayons X; la probabilité d'être en position de Bragg étant quasi nulle.

Q5 : C'est la réflexion spéculaire — voir Ex. n° 18 et 18 bis ainsi que Pb. n°4.

Q6 : Non.

Q7 : Voir commentaire Pb. n°4.

Q8 : Voir commentaire Pb. n°3 et illustration.

Q9 : 10^{-6} torr.sec. Voir commentaire Pb. n°3.

Q10 : Voir commentaire Pb. n°4.

Q11 : Voir Pb n°5.

Q12 : Voir Pb n°10.

Q13 : Voir commentaire Pb n°12.

Q14 : Aucune, le plan (300) est un plan virtuel parallèle au plan (100) et tel que $d_{300} = d_{100}/3$. La première expression décrit la réflexion d'ordre 1 sur ce plan (300) ce qui est équivalent à décrire la réflexion 3 sur le plan (100). Il est néanmoins préférable d'utiliser les notations du type (300) quand on raisonne dans l'espace réciproque puisque les noeuds nh, nk, nl s'y trouvent naturellement (ex : 420, 330, 200...).

Il ne faut pas combiner les deux écritures : $2d_{300}\sin\theta = 3\lambda$ représenterait la réflexion du neuvième ordre sur le plan (100) ou celle du première ordre sur le plan (900).

Q15 : Les diagrammes sont très semblables puisqu'ils auront en commun l'absence de réflexions (interdites par le réseau c. f. c.) et que les réflexions interdites par le motif pour Ge (2n + 2 = 2, 6, 10 — voir Pb. n°1 —) sont très faibles pour Ga As car telles que $f_{Ga} - f_{As} \approx 2$ — voir Pb. n°9 — alors que les réflexions autorisées conduisent à $f_{Ga} + f_{As} \approx 2f_{Ge}$. La situation est comparable à celle qui conduit à la quasi-extinction de certaines réflexions dans les cristaux

binaires de type KCl ou Z_1 et Z_2 sont très voisins voire quasiment identiques si on prend en compte le transfert de charge (voir problème n°2).

Q15 bis : h impair car f (K^+) ≈ f (Cl^-) puisque Z (K^+) = Z (Cl^-) = 18. Voir Pb. n° 7.

Q16 : Voir résumé de cours :

a) λ (A) ≈ 12 400 / E (eV) soit E ≈ 8050 eV.

b) λ (Å) ≈ 12,26 / $\sqrt{V\,(\text{volts})}$ soit V ≈ 63 volts.

c) λ (Å) ≈ 0,28 / $\sqrt{E\,(\text{eV})}$ soit E = 33 10^{-3} eV.

Le résultat c se déduit du résultat b en considérant M (neutron) / m (électron) ≈ 1840 donc : $0{,}28 = 12{,}26 / \sqrt{1840}$.

Exprimée en kelvins, l'énergie des neutrons correspond à 400 K

Q17 : Le réseau réciproque d'un c.s. est c.s. et la première zone de Brillouin est cubique. Le RR d'un cubique à faces centrées est c.c (*cf.* Fig. 10 b). Le motif ne joue aucun rôle dans ces constructions aussi il s'agit des mêmes constructions pour NaCl et GaAs.

• Chapitre 2

Q1 : Voir Ex. n°9.

Q2 : ε représente l'énergie de cohésion d'une paire d'atomes (molécule diatomique). Dans la structure cfc chaque atome a 12 voisins d'où $E_c = 6\varepsilon = 62,4\ \text{meV}$. D'autre part $r_0 = 1,12\sigma = \frac{a\sqrt{2}}{2}$ d'où a = 5,38Å — voir Ex. II 10 —

Q3 : $\alpha(\text{MgO}) = 4\alpha(\text{NaCl})$ — voir Ex. n°8 —.

Q4 : La constante de Madelung diminue avec le nombre de voisins, d'où une énergie de liaison plus faible pour les ions situés aux sommets — voir Ex. n°5 —.

Quand des molécules d'eau se sont interposées entre l'ion et le cristal, la force de Coulomb est réduite d'un coefficient égal à la constante diélectrique de l'eau : 80.

Q5 et Q6 : Voir Ex. n° 11.

Q7 : Ce sont les coefficients multiplicateurs des déformations produites par une tension (C_{11}) ou un cisaillement (C_{44}). Pour une valeur commune de la déformation, le glissement (cisaillement) nécessite moins d'efforts que la traction (ou compression). Les ondes transversales se propagent donc moins vite que les ondes longitudinales : $v_T/v_L = \sqrt{C_{44}/C_{11}}$. Voir Ex. II 16 et aussi Q5 du chapitre III.

Q8 : Une traction produit un allongement relatif $\Delta c/c$ d'une des dimensions associé à la diminution relative des deux autres dimensions $(\Delta a/a) = (\Delta b/b) = -\sigma(\Delta c/c)$. S'il n'y avait pas de changement de volume pendant la traction

$(\Delta V/V) = (\Delta a/a) + (\Delta b/b) + (\Delta c/c) = 0$ d'où $\sigma = 0,5$; en pratique σ est de l'ordre de $1/3$.

Q9 : La compressibilité β est telle que $\beta = \frac{3(1-2\sigma)}{E}$ — cf. Ex. n°13 —. Or $\sigma \approx 1/3$, d'où $\beta \approx 1/E$. Les données numériques de β indiquées dans divers exercices de ce chapitre

conduisent à $E \approx 7 \cdot 10^{10}$ Pa (Al); $2,5 \cdot 10^{10}$ Pa (halogénures alcalins);$\approx 5 \cdot 10^{8}$ Pa (cristaux de gaz rares). Quelques matériaux comme le diamant se situent à l'extérieur de cette fourchette.

Q10 : $E = 2,5 \cdot 10^{10}$ Pa (voir ci-dessus). $\Delta V/V = \beta \cdot \Delta p = 4 \cdot 10^{-6}$ pour $\Delta p = 10^{5}$Pa. Il s'agit d'une dilatation.

Q11 : La constante de Madelung mesure l'énergie de cohésion et celle-ci doit être plus grande pour un ion engagé dans un cristal que pour le même ion engagé dans une molécule. Sinon le cristal aura tendance à se dissocier en molécules (voir commentaires Ex. 2 bis et 4).

• Chapitre 3

Q1 : La vitesse du son est sensiblement proportionnelle à $\sqrt{\beta/m}$. Les constantes de rappel dans le diamant sont largement supérieures à celles du plomb alors que la masse des atomes est bien inférieure : $v_s\,(Pb) \ll v_s\,(\text{diamant})$.

Q2 : La température de Debye est proportionnelle à v_s.

La vitesse du son dans Pb est faible (voir la réponse à Q1). Pour $T > \theta_D$ (ce qui est le cas) : U (vibration) = $3k_BT$ par atome soit 75meV à l'ambiante.

Q3 : Voir réponse Q1 compte tenu du fait que θ_D est proportionnel à v_s.

Q4 : $C\,(50K)/C\,(5K) \approx 10^3$, car on se trouve dans le domaine de variation de C_v en T^3 $(T \ll \theta_D)$. $K\,(50K)/K\,(5K) \approx 10^3$ car $K = \frac{1}{3}Cv\Lambda$ et K varie sensiblement comme C dès lors que le libre parcours moyen, Λ, des phonons est limité par la taille L des échantillons.

Q5 : Voir Pb n°7. Les constantes de rappel β relatives à un glissement sont plus faibles que celles relatives à une compression. Ces causes microscopiques sont aussi responsables des effets macroscopiques évoquées à la question II. 7.

Q6 : $K = (1/3)\,Cv\Lambda$ d'où $\Lambda = 3,1 \cdot 10^{-8}\text{m} = 310$ Å.

Q7 : $3k_B$ par atome pour $T > \theta_D$. $C \propto T^3$ — voir tableau I de l'Ex. n°18 —.

Q8 : k_B par atome pour $T > \theta_D$. $C \propto T^3$ — voir tableau I de l'Ex. n°18 —.

Q9 : Non, pas plus que la notion de photon n'implique que l'OEM soit enfermée dans une cavité. Voir R de C paragraphe 5 et commentaires Ex. n° 11.

Q10 : $\approx d/8$ — voir Ex. n°21 —

Q11 : A cause du demi-quantum — voir Ex. n°21 —.

Q12 : Voir Ex. n°5.

Q13 : Le potentiel non exactement parabolique auxquels sont soumis les atomes (et qui induit une force de rappel non exactement proportionnelle à l'élongation : écart à la loi de Hooke) — voir Pb n°6.

Q14 : Voir Ex. n°6.

Q15 : Il y a une branche optique dans la courbe de dispersion. Elle est liée à l'existence de deux atomes par maille en position non équivalente et ayant donc des constantes de rappel différentes (voir Pb. n° 7 et Ex. n° 1).

Q16 : Li F, Na Cl, K Br, Rb I, Cs I. Plus la masse des ions est élevée plus leur fréquence de résonance est basse — voir Ex. n°10—.

Q17 : $\chi\,(\text{ions}) = Ne^2/\mu\omega_T^2 = \varepsilon_s - n^2$ — -voir Pb n°1 paragraphe 3 —

$\chi\,(\text{ions}) = 7\,(\text{LiF})$; 3,65 (NaCl); 8,3 (Ag Cl). La relation de LST donne

$\omega_L/\omega_T = \sqrt{\varepsilon_s/\varepsilon_\infty}$ avec $\varepsilon_\infty = n^2$.

$\omega_L/\omega_T = 2{,}6$ (LiF); 1,6 (Na Cl); 1,75 (Ag Cl).

Q18 : De façon générale $\varepsilon_r < 1$ implique que $\chi < 0$ c'est-à-dire les moments dipolaires élémentaires sont opposés au champ électrique qui les crée. Cette opposition de phase est ici due à l'inertie des ions quand la pulsation du champ électrique ω, dans l'IR, se situe au-delà de la résonance.

Pour les électrons libres ou liés, le même phénomène se produit dans l'U.V. (voir Fig 29 Ex. IV 29 et 27 Ex. V 26) La traduction expérimentale est une onde évanescente et un intervalle de fréquence $\omega_T < \omega < \omega_r$ où la réflexion est totale car $\varepsilon_r < 0$: voir Pb n°1.

• Chapitre 4

Q1 : Les alcalins sont transparents dans l'U.V. (pour $\omega > \omega_p$). En deça de la fréquence de plasma, et donc dans le visible, ils sont totalement réfléchissants d'où leur éclat métallique — voir Ex. n°29 et Pb n°5 —. Malheureusement ils s'oxydent à l'air d'où le recours à d'autres métaux pour la réalisation de miroirs. Dans l'antiquité celui de Cléopatre devait être en argent poli.

Q2 : Après transfert, l'échantillon s'est légèrement dilaté. La vitesse moyenne des électrons et leur énergie de Fermi ont donc baissées : $E_F \propto (N/V)^{2/3}$. L'augmentation relative de volume étant de $1,6 \cdot 10^{-5}$, la diminution relative de l'énergie de Fermi est de l'ordre de 10^{-5}, soit $50\mu eV$ (environ) en valeur absolue — voir Ex. n°9 —.

Q3 : L'erreur résulte de l'omission de la vitesse naturelle des électrons, $\approx v_F$, dans le calcul de la distance parcourue : $\Lambda \approx v_F\tau = c\tau/200 \approx 150$ Å;

Q4 : $\varepsilon_r - i\varepsilon_2$ si $E = E_0e^{i\omega t}$ ou $\varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ si $E = E_0e^{-i\omega t}$ — voir remarque technique Ex. n° 29 —.

Q5 : $\rho = AT$; $\Delta\rho = A\Delta T$ d'où $\alpha = 1/T \approx 3 \cdot 10^{-4}$ — voir Ex. n°16 —

Q6 : $\sin i = n \sin r$ mais pour les rayons X : $n \approx 1$ — voir Ex.n° 30 —. Même explication pour la loi de Bragg.

Q7 : A cause de l'effet Meissner. $B_{int} = \mu_0(1+\chi)H = 0$ d'où $\chi = -1$ — voir Pb n°7 —

Q8 : $\rho \approx 1\text{-}2\ \mu\Omega cm$. Conséquence de la loi de Matthiessen — voir Ex. n° 16 —, lors de l'élaboration, il faut éliminer au maximum les impuretés et rendre le métal monocristallin puis le mettre en œuvre à très basse température. Pour le cuivre, on peut ainsi gagner cinq ordres de

grandeur sur τ et donc sur le libre parcours moyen qui peut passer de $\Lambda = 300$ Å à $\Lambda = 0,3$ cm soit $\rho(Cu) \approx 10^{-11}\Omega \cdot cm$ (à 4 K).

Q9 : Si on suppose que $\varepsilon_2(\omega) = 0$ à toutes les fréquences, l'application simple des relations de KK conduit à $\varepsilon_1 = 1$ — voir Pb n°5 — le seul « matériau » ayant un indice optique unitaire est le vide! A contrario, pour tous les autres, ε_1 et n varient avec ω notamment dans le visible ; c'est la variation de n avec λ qui est responsable de la dispersion de la lumière blanche par les prismes (voir aussi Ex. V 26).

Q10 : La diffraction s'emploie pour l'examen de structures périodiques (ordre à grande distance) alors que l'EXAFS s'applique à l'ordre à courte distance entre 1ers voisins concernant des entités dispersées; exemple : sulfate de cuivre en solution — voir Pb n° 4 —.

Q11 : Voir Ex. n°26.

Q12 : Quelques centaines de mille — voir, critère de Kubo. Ex. n°5 —.

Q13 : La loi de Widemann-Franz, $K/\sigma = LT$, impose qu'un métal bon conducteur de l'électricité le soit aussi pour la chaleur — voir Ex. n°12 1R. de C. —

Q14 : $t > \Lambda$ — voir Ex. n° 20 —.

Q15 : Le fonctionnement des téléviseurs repose jusqu'à ce jour sur la production d'un faisceau d'électrons basée sur l'émission thermoélectronique — voir Ex. n° 27 —.

Q16 : La mesure de la résistivité électrique à basse température — voir Ex. n° 17 —.

Q17 : Aucun, en principe, puisqu'il s'agit du comportement d'électrons supposés libres et donc insensibles au potentiel cristallin. En fait quelques exercices (n°4 bis, 15...) font appel à ces notions mais de façon anecdotique.

Q18 : En mesurant la valeur de la tension de Hall, on déduit n de $R_H = (ne)^{-1}$; en mesurant la conductivité on déduit ensuite μ de $\sigma = ne\mu$. Voir Pb. IV 2.

Q19 : L'éjection d'un électron Auger est beaucoup plus probable que l'émission d'un photon X dès que l'énergie de liaison initiale de l'électron atomique éjecté est $E_L < 5$ keV. Voir Pb. 4.

• Chapitre 5

Q1 : Une faible partie des électrons en excès va neutraliser la plus grande partie des trous. Si $n_i = 10^{13}cm^{-3}$ et si n_e devient 10^{15} par dopage, il suffit de moins de 1% des électrons fournis par le dopage pour neutraliser (recombinaison électron/trou) 99% des trous initiaux.

La concentration finale sera bien $n_e \approx 10^{15}cm^{-3}$ et $n_t \approx 10^{11}cm^{-3}$.

Q2 : La constante diélectrique est si inconstante que l'on devrait l'appeler « fonction diélectrique ». Si pour l'eau $\varepsilon_r(0) = 80$, sa valeur dans le domaine spectral du visible $(0,4\mu m < \lambda < 0,8\mu m)$ est bien $\varepsilon_r(\text{visible}) \approx 16/9$.

Q3 : Voir Ex. n° 29.

Q4 : Voir Ex. n° 9.

Q5 : Elle décroît quand T croît car les atomes s'écartent les uns des autres à cause notamment de la dilatation thermique (voir commentaire Ex. n°24).

Q6 : Une décroissance très rapide liée à l'addition d'impuretés si elles sont facilement ionisables — voir Pb n°4 — Néanmoins s'il s'agit de niveaux profonds, elles ne le sont pas et cette addition d'impuretés peut induire un déplacement du niveau de Fermi qui favorisera les por-

teurs les moins mobiles au détriment des porteurs les plus mobiles et ρ croîtra. Une des exceptions à la tendance générale est donc l'As Ga semi-isolant : Ex. n°20.

Q7 : Ge, Ga As, Al P, Mg O, Be O, Li F. La bande interdite croît quand la taille des atomes décroît et que leur caractère ionique croît. Voir Ex. n° 21 et 24.

Q8 : Parce que n_i correspond à $10^{10} cm^{-3}$, ce qui supposerait qu'on sache l'élaborer avec un taux d'impuretés inférieur à n_i / N^o (avec $N^o \approx 5 \cdot 10^{22} cm^{-3}$) c.-à-d. inférieur à 10^{-12}, ce que l'on ne sait pas faire. Par contre comme E_g est plus faible pour Ge, $n_i \approx 10^{13} cm^{-3}$ et sa purification meilleure que 10^{-9} est possible.

L'industrie des semiconducteurs à une dette de reconnaissance envers les chimistes qui ont su atteindre ces degrés de perfection dans la purification.

Q9 : Voir Ex. n°24 ainsi que Pb n°10.

Q10 : Au lieu d'avoir une croissance monotone en fontion de T comme pour les métaux normaux, elle passe par un maximum. Voir Ex. n° 22 et 23.

Q11 : Voir Ex. n°21;

Q12 : Voir Ex. n°6.

Q13 : L'attraction de Coulomb est réduite par la valeur de la constante diélectrique et les masses des particules sont les masses effectives. Voir Ex. n°15 et Pb n°4.

Q14 : Parce que leur bande interdite est supérieure à 3eV, autrement dit parce que l'énergie de liaison des électrons de valence est supérieure à celle des photons « bleus ». Pour plus de détails, voir Ex. n°24.

Q15 : A cause des impuretés de chrome, qui constituent des niveaux profonds situés dans la bande interdite — voir commentaire Ex. n°28 —.

Q16 : Voir Ex. n°30.

Q17 : Voir Ex. n°19.

Q18 : Voir Ex. n°9.

Q19 : Parce que la bande des électrons « d » est à moitié pleine. Voir Ex. n°8.

Q20 : Voir Ex. n°7.

Q21 : Partant d'un semiconducteur intrinsèque où E_F est sensiblement au milieu de la bande interdite, l'addition d'électrons (dopage n) fait monter E_F, la neutralisation d'électrons (dopage p) le fait descendre. Quand on met en contact les deux parties la pression des électrons côté n les fait diffuser côté p comme la mise en communication de deux récipients contenant un même gaz à des pressions différentes.

Q22 : La fréquence de leur excitation respective correspond, dans les deux cas, à $\varepsilon_1(\omega) = 0$ — *voir Pb III 1 et 2 d'une part; Pb IV 5 et V 10* d'autre part —. La seule différence est relative au domaine spectral concerné : l'infrarouge pour les polaritons et l'ultraviolet pour les plasmons ce qui n'est qu'une conséquence de la masse différente des particules impliquées (ions d'une part, électrons de l'autre).

Q23 : Si on se limite à la contribution électronique à la constante diélectrique statique, on obtient — voir Ex. n° 24 — : $\chi_e(0) \approx \frac{\omega_p^2}{\overline{\omega}_T^2}$ dans laquelle $\overline{\omega}_T$ est d'autant plus grand que la bande interdite est large.

Q24 : Cela permet d'ajuster les longueurs d'onde d'émission des photons (diode laser et photodiodes) ou l'absorption (photodétecteur) avec $h\nu \approx E_g$. Outre le changement de composition pour les matériaux homogènes le choix de la largeur du puits quantique (ou du pas du super réseau) introduit un degré de liberté supplémentaire dans ce choix. — voir les commentaires de l'Ex. n°29 et du Pb n°9.

Q25 : Non, si on pense aux excitons : Ex. n°19.

Q26 : Du côté des semi-métaux : $n \approx 10^{18} cm^{-3}$; $\rho \approx 10^{-2} \Omega.cm$.

Du côté des isolants : $n \approx 10^{10} - 10^{11} cm^{-3}$; $\rho \approx 10^{6} - 10^{7} \Omega \cdot cm$

$\rho\,(Al_2O_3) \approx 10^{16} \Omega \cdot cm$; $\rho\,(\text{soufre}) \approx 10^{17} \Omega \cdot cm$.

Q27 : Les règles de sélection des transitions — voir Pb n°10 —.

Q28 : La mesure optique de la position du seuil d'absorption constitue la méthode la plus générale — voir Ex. n° 28 et Pb. n° 6. Toutefois pour les matériaux à bande interdite directe on peut mesurer aussi la position de la radiation de fluorescence ; pour les semiconducteurs intrinsèques (E_g faible) on peut avoir recours à des mesures électriques de $\sigma = f(1/t)$ — voir Ex. n° 11 et Pb. n° 4 — alors que pour les isolants (E_g large) on peut repérer la position de début de la fonction $\varepsilon_2 / (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)$ en spectroscopie de perte d'énergie électronique (voir Ex. n° 25).

BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages cités dans le texte (ayant servi de sources d'inspiration)

(1) ASHCROFT N.W. et MERMIN N.D. — Solid State Physics — Saunders collège (1976)
(2) BARANSKI P. et al. — Electronique des semiconducteurs — Editions de Moscou (1978)
(3) BENARD et al. — Métallurgie générale — Seconde édition, Masson (1984)
(4) BUBE R.H. — Electrons in solids — Academic Press (1981)
(5) BURNS G. — Solid state physics —Academic Press (1985)
(6) EBERHART J.P. — Analyse structurale et chimique des matériaux — Dunod (1989)
(7) GIBER J. — Szilárdtestfizikai feladatok és számitásol — Múszaki Köryvkiadó (1982)
(8) GOLDMID H.S. — Problems in solid state physics — Academic Press (1968)
(9) GUINIER A. — Théorie et technique de la radiocristallographie — Dunod (1964)
(10) GUINIER G. — Eléments de physique moderne théorique — Bordas (1964)
(11) HARRISON W.A. — Solid state theory — Dover Publications (1979)
(12) HARRISON W.A. — Electronic structure and the properties of solids — Dover Publications (1989)
(13) JANOT C.et al. — Propriétés électronique des métaux et alliages — Masson (1971)
(14) KIREEV P. — La physique des semiconducteurs — Ed. Mir (1975)
(15) KITTEL G. — Introduction à la physique de l'état solide — Dunod(a-1958, 1e Ed. fr.; b-1970, 2e Ed. fr.; c-1972, 3e Ed. fr.; d-1983, 5e Ed. fr.)
(16) MATHIEU H. — Physique des semiconducteurs et composants électroniques — Masson (1987)
(17) MOTT N.F. et JONES H. — The theory of the properties of metals and alloys — Clarendon Press Oxford (1936)
(18) NOGUERA C. — Physique et chimie des surfaces d'oxydes — Eyrolles (1995)
(19) NYE J.F. — Propriétés physiques des cristaux — Dunod (1961)
(20) PHILIBERT J. — Diffusion et transport de matière dans les solides —Les éditions de physique (1990)
(21) QUERE Y. — Physique des matériaux — Ellipses (1988)
(22) ROSENBERG H.M. — The solid state — Oxford Physics Series (1988)
(23) SAPOVAL B. et HERMANN C. — Physique des semiconducteurs — Ellipses (1990)
(24) SEEGER K. — Semi-conductor physics — Springer Verlag (1982)
(25) SEITZ F. — Théorie moderne des solides — Masson (1949)

Autres ouvrages

(1) BORN M. — Atomic physics — Hafner (1962)
(2) BORN M. et HUANG K. — Dynamical theory of crystal lattices — Clarendon Press Oxford (1954)
(3) BROUSSEAU M. — Physique du solide — Masson (1992)
(4) CHAHINE C. et DEVAUX P. — Problèmes de thermodynamique statique — Dunod (1985)

(5) COHEN TANNOUDJI C. et al. — Mécanique quantique — Hermann (1973)

(6) DAVIES P. — La nouvelle physique — Flammarion (1993)

(7) GUINIER A. et JULLIEN R. — La matière à l'état solide des supra-conducteurs aux superalliages — Hachette (1988)

(8) IBACH H. et LUTH H. — Solid state physics — 2e éd. Springer Verlag (1993)

(9) KITTEL C. — Théorie quantique du solide — Dunod (1967)

(10) PAULING L. — The chemical bond —Cornell University Press (1967)

(11) PAVLOV P et KHOKHLOV V. — Physique du solide — MIR (1989)

(12) PEIERLS R.E. — Quantum theory of solids — Clarendon Press Oxford (1955)

(13) SZE S.M. — Semiconductor devices — John Wiley and sons (1985)

(14) ZIMAN J.M. — Electrons and phonons — Clarendon Press Oxford (1962)

INDEX ALPHABÉTIQUE

D

E

F

G, H

I

J, K

L

M

N, O

P, Q, R

S, T, U

V, W, X, Y, Z

MÉCANIQUE DES VIBRATIONS LINÉAIRES, avec exercices corrigés et programmes de calcul, par M. LALANNE, P. BERTHIER et J. DER HAGOPIAN, 2e édition refondue et augmentée.

INTRODUCTION À LA MÉCANIQUE DES MILIEUX CONTINUS, par P. GERMAIN et P. MÜLLER, 2e éditon refondue et augmentée.

EXERCICES ET PROBLÈMES DE MÉCANIQUE DES MILIEUX CONTINUS, par J. OBALA, 2e édition revue et augmentée.

MÉCANIQUE DES STRUCTURES. Milieu continu, méthode des éléments finis, par Ph. TROMPETTE.

FLUIDES EN ÉCOULEMENT. Méthodes et modèles, par J.-P. PADET.

COURS D'HYDRAULIQUE MARITIME, par R. BONNEFILLE, 2e édition révisée.

THERMODYNAMIQUE

THERMODYNAMIQUE. Fondements et applications, avec exercices et problèmes résolus, par J.Ph. PÉREZ, A.-M. ROMULUS.

THERMODYNAMIQUE APPLIQUÉE, avec 80 exercices et 25 problèmes résolus, par H. GUÉNOCHE et C. SÈDES.

OPTIQUE / ÉLECTROMAGNÉTISME

ÉLECTROMAGNÉTISME, avec exercices et problèmes résolus. Vide et milieux matériels, par J.-Ph. PÉREZ, R. CARLES et R. FLECKINGER.

OPTIQUE GÉOMÉTRIQUE ET ONDULATOIRE, avec 200 exercices et problèmes résolus, par J.-Ph. PÉREZ, 4e édition entièrement refondue et augmentée.

RAYONNEMENTS OPTIQUES. Photométrie. Radiométrie, par F. DESVIGNES.

ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES, en radioélectricité et en optique. Calcul du champ à partir des sources. Propagation libre et guidée. Réflexion. Réfraction. Diffraction. Cavités, par R. PETIT.

PROPAGATION DES ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES. Exercices avec solutions, rappels théoriques, applications aux guides et fibres optiques, par G. DUBOST, 2e édition révisée et augmentée.

HOLOGRAPHIE, par M. FRANÇON, 2e édition révisée.

APPLICATIONS DES LASERS. Principes optiques avec problèmes commentés, par R. FARCY.

THÉORIE ET TRAITEMENT DU SIGNAL

THÉORIE DU SIGNAL. Signal - information - fluctuations, par Ph. RÉFRÉGIER.

MÉTHODES MATHÉMATIQUES EN ANALYSE DU SIGNAL, par Ch. SOIZE.

MÉTHODES NUMÉRIQUES POUR LE TRAITEMENT DU SIGNAL. Exemples et programmes, par G. BLANCHET et J. PRADO.

TRAITEMENT NUMÉRIQUE DU SIGNAL. Une introduction. Avec exercices corrigés, par A.W.M. VAN DEN ENDEN et N.A.M. VERHOECKX.

ANALYSE D'IMAGES : FILTRAGE ET SEGMENTATION. Ouvrage collectif coordonné par J.-P. COCQUEREZ et S. PHILIPP.

TRANSMISSION DE L'INFORMATION. Méthodes mathématiques, par K. ARBENZ et J.-C. MARTIN.

PROBABILITÉS ET TÉLÉCOMMUNICATIONS. Exercices et problèmes commentés, par J.-P. DELMAS.

ÉLECTRONIQUE / AUTOMATIQUE / ROBOTIQUE

EXERCICES D'ÉLECTRONIQUE, avec rappels de cours, par B. GRABOWSKI.

PROBLÈMES D'ÉLECTRONIQUE ANALOGIQUE, par A. POINSOT.

PROBLÈMES D'ÉLECTRONIQUE LOGIQUE, par A. POINSOT.

PHYSIQUES DES COMPOSANTS ET DISPOSITIFS ÉLECTRONIQUES, par G. GOUREAUX.

SIGNAUX ET SYSTÈMES LINÉAIRES, par Y. THOMAS, 2e édition révisée et augmentée.

SIGNAUX ET SYSTÈMES LINÉAIRES. Exercices corrigés, par Y. THOMAS.

AUTOMATIQUE APPLIQUÉE, par E. DIEULESAINT et D. ROYER.

Tome 1. — Systèmes linéaires de commande à signaux analogiques, avec 75 exercices résolus.

Tome 2. — Systèmes linéaires de commande à signaux échantillonnés, avec 71 exercices résolus.

EXERCICES ET PROBLÈMES D'AUTOMATIQUE. 54 énoncés et solutions, niveau maîtrise EEA, par J. RAGOT et M. ROESCH.

ROBOTIQUE, ASPECTS FONDAMENTAUX. Modélisation mécanique, CAO robotique, Commande, avec exercices corrigés, par J.-P. LALLEMAND et S. ZEGHLOUL.

JACQUES CAZAUX

Initiation à la physique du solide



Expliquer les propriétés macroscopiques (mécaniques, électriques, optiques, thermiques) des solides à partir du comportement microscopique des atomes et des électrons, sans oublier l'étude de la structure des cristaux et les méthodes qui permettent de la révéler, tel est l'objet de la Physique du Solide.

Dans cette édition complètement refondue un effort a été fait pour aider le lecteur à la compréhension de ces phénomènes par un découpage systématique de chaque chapitre en quatre parties : résumé de cours, exercices, problèmes, questions qui incluent les solutions et des commentaires permettant d'approfondir les sujets abordés.

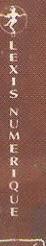
Les thèmes retenus reprennent ceux désormais classiques de la première édition et qui concernaient en particulier l'étude d'objets à une, deux et trois dimensions. Ils sont complétés ici par des sujets inspirés par l'actualité en physique des solides et des surfaces, tels que les puits quantiques, les supraconducteurs à haute température, les agrégats, la chimisorption, les composés d'insertion, etc. Au total c'est plus de 170 exercices et problèmes qui sont proposés à la sagacité du lecteur.

Cet ouvrage est destiné aux étudiants des deuxième et troisième cycles universitaires ainsi qu'aux élèves ingénieurs engagés dans des disciplines touchant à la physique, la science des matériaux, voire la chimie physique.

Jacques Cazaux, docteur ès sciences physiques, est professeur à l'université de Reims (Champagne-Ardennes). Il y dirige le laboratoire d'analyse des Solides, surfaces et interfaces.







ISBN : 2-225-84685-5

JACQUES
CAZAUX

Initiation à la physique du solide